

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

### **AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS-TRAÇOS EM TESTEMUNHOS NO ESTUÁRIO DO RIO POTENGI – RN**

Autor:

**SAMIR DOS SANTOS COSTA**

Orientador:

**Dr. MOAB PRAXEDES GOMES**

**(PPGG/DG/UFRN)**

Dissertação nº 219/PPGG

NATAL-RN, dezembro de 2018

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

### **AValiação GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS-TRAÇOS EM TESTEMUNHOS NO ESTUÁRIO DO RIO POTENGI – RN**

Autor:

**SAMIR DOS SANTOS COSTA**

Dissertação de Mestrado apresentada no dia 17 de dezembro de 2018, ao Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica – PPGG da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, para obtenção do Título de Mestre em Geodinâmica e Geofísica, com ênfase em Geodinâmica.

#### **Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Moab Praxedes Gomes (DG/PPGG/UFRN) – Presidente/Orientador

Prof. Dr. Leão Xavier da Costa Neto (UFRN/DG) – Examinador Externo

Prof. Dr. Werner Farkatt Tabosa (UNI-RN) – Examinador Externo

NATAL-RN, dezembro de 2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Ronaldo Xavier de Arruda - CCET

Costa, Samir dos Santos.

Avaliação geoquímica de elementos-traços em testemunhos no estuário do Rio Potengi - RN / Samir dos Santos Costa. - 2018. 101f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Geodinâmica e Geofísica. Natal, 2018.

Orientador: Moab Praxedes Gomes.

1. Geoquímica - Dissertação. 2. Elementos-traços - Dissertação. 3. Rio Potengi - Dissertação. I. Gomes, Moab Praxedes. II. Título.

RN/UF/CCET

CDU 550.4

*“Toda a Causa tem seu Efeito, todo o Efeito tem sua causa; tudo acontece de acordo com a Lei; o acaso é simplesmente um nome dado a uma Lei não reconhecida; há muitos planos de causalidade, porém nada escapa a Lei” (O Caibalion)*



## RESUMO

Estuários são áreas de investigações complexas representando ambientes em constante processo evolutivo, constituindo o meio de interação entre mar, rios e atividades antrópicas. Nestas regiões, a abundância, distribuição e especiação de elementos químicos (metais e não metais) nos sedimentos, podem ser afetadas por processos hidrodinâmicos, relacionados às variações de litologia, topografia, vegetação, regime de chuvas, fluxos dos rios, “*input*” de energias das correntes de marés durante os ciclos de enchente e vazante e/ou durante os ciclos das marés de sizígia, entre outros. Diante disto, esta pesquisa teve como objetivo principal entender os processos que controlam a variabilidade dos elementos químicos em testemunhos ao longo no estuário do Rio Potengi, incluindo o possível aporte de cargas antropogênicas. Utilizou-se de ferramentas estatísticas, como por exemplo, o coeficiente de variação aplicado também, às amostras em duplicatas e aos resultados analíticos obtidos em diferentes classes granulométricas (fração total e na fração menor que 0,063 mm). Os resultados também foram comparados com os limites toxicológicos estabelecidos pela *National Oceanic & Atmospheric Administration* – NOAA, a fim de diagnosticar a qualidade dos sedimentos e sua influência a biota existente no estuário. Através da aplicação de metodologias específicas foi possível estimar o background da região estuarina pesquisada. Os resultados também foram comparados com outros estuários que utilizaram metodologias semelhantes no Brasil e no Mundo. Foram avaliados 13 elementos (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn) ao longo de três testemunhos distribuídos longitudinalmente no estuário do rio Potengi, sendo um mais a montante (CPOT A), um na parte intermediária (CPOT B) e outro na desembocadura do estuário (CPOT C), onde os resultados indicaram ação antropogênica e enriquecimento geogênico para área investigada. O testemunho coletado na região intermediária do estuário (CPOT B) demonstrou-se mais preocupante, principalmente ao elemento cromo. A influência da proximidade da área urbanizada da cidade de Natal, que despeja dejetos sanitários sem prévio tratamento, associada a indústrias de bens manufaturados contribuíram para níveis alarmantes de contaminação nesta região de amostragem.

Palavras-chaves: Elementos-traços, background, estuário do Rio Potengi.

## ABSTRACT

Estuaries are areas of complex investigations representing environments in constant evolutionary process, constituting the means of interaction between sea, rivers and anthropic activities. In these regions, the abundance, distribution and speciation of chemical elements (metals and non-metals) in the sediments can be affected by hydrodynamic processes related to variations in lithology, topography, vegetation, rainfall, river flows, input of tidal currents during flood and ebb and/or tidal cycles, among others. The main objective of this research was to understand the processes that control the variability of the chemical elements in cores along the Potengi river estuary, including the possible contribution of anthropogenic sources. Statistical tools, such as the coefficient of variation, were used for duplicate samples and for analytical results obtained in different grading classes (total fraction and fraction less than 0.063 mm). The results were also compared to toxicological limits established by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) in order to diagnose the quality of the sediments and their influence on the existing biota in the estuary. Applying specific methodologies it was possible to estimate the background of the studied estuarine region. The results were also compared with other tropical estuaries that used similar methodologies in Brazil and in the World. A total of 13 elements (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr and Zn) were evaluated along three cores distributed longitudinally in the Potengi River estuary, being one more upstream (CPOT A), one in the middle part (CPOT B) and another at the mouth of the estuary (CPOT C), where the results indicated anthropogenic action and geogenic enrichment for the area investigated. The core collected in the intermediate region of the estuary (CPOT B) was more worrisome, mainly the chromium element. The influence of the proximity of the urbanized area of the city of Natal, which discharges sanitary waste without previous treatment, associated to manufactured goods industries contributed to alarming levels of contamination in this sampling region.

Keywords: Trace Elements, background, Potengi river estuary.

## AGRADECIMENTOS

Deixo aqui meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de maneira direta ou indireta e consciente ou não.

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica (PPGG), pelo suporte institucional concebido para cursar o curso de Mestrado.

A CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa que permitiu a elaboração deste trabalho.

Ao projeto GEOHABITAT E DINÂMICA MORFO-SEDIMENTAR DO VALE INCISO ESTUARINO DO RIO POTENGI, RN – CNPQ n° 462448/2014-2 que viabilizou a coleta de dados em campo e análises em laboratórios.

Ao Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental - GEMMA e ao Laboratório de Geoquímica Ambiental - LGA pelo apoio técnico e logístico na concessão de equipamentos e uso das instalações para tratamento das amostras.

Ao Laboratório de Sedimentologia da UFRN, em especial as técnicas de laboratório Fátima e Tarsila que sempre estiveram à disposição para ajudar no tratamento das amostras.

Ao Professor Dr. Moab Praxedes Gomes, colega de turma durante a minha graduação, que após longos anos, volto a reencontrá-lo, desta vez como meu orientador. Muito obrigado pelo apoio e orientação desta dissertação, e acima de tudo pela confiança depositada em mim.

Ao Professor Dr. Germano Melo Júnior, pela grande amizade formada ao longo de muitos anos e pela grande ajuda concebida para a confecção desta dissertação.

A Professora Dra. Raquel Franco de Souza, pelas excelentes discussões que vieram a melhorar esta dissertação.

A todos que de alguma forma prestaram sua valorosa colaboração durante os procedimentos de coleta, principalmente aos membros do GGEMMA, Allany, Diego, André, Alysson e Canindé. O meu muito obrigado!

A todos os professores do PPGG da UFRN pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso de Mestrado, em especial aos professores Dra. Helenice Vital, MSc. Paulo Roberto Cordeiro, Dr. Francisco Hilário e Dra. Valéria Centurion.

Aos meus pais Djalma Bernardo da Costa e Lucimar dos Santos Costa e, a meu irmão Joab dos Santos Costa, com quem pude contar nas horas difíceis e de alegria, pois gostaria de mostrar minha gratidão para estas pessoas aos quais eu tanto amo.

Acima de tudo a Deus, inteligência suprema, causa primeira de todas as coisas, que permitiu alcançar mais essa conquista em tantas outras e ao meu anjo guardião que continua me intuindo, buscando sempre minha evolução espiritual.

# Sumário

Resumo-----	i
Abstract -----	ii
Agradecimentos -----	iii

## CAPÍTULO 1

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	2
1.1 Apresentação .....	2
1.2 Área de estudo .....	6

## CAPÍTULO 2

<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	11
2.1 Geoquímica dos estuários.....	11
2.2 Elementos-traços .....	13
2.3 Índices de classificação .....	17
2.3.1 Coeficiente de Variação (CV) .....	17
2.3.2 Limites definidos pelo NOAA .....	18
2.3.3 Metodologias para o estabelecimento de valores de <i>background</i> geoquímico .....	19
2.4 Trabalhos semelhantes no Brasil e no Mundo.....	22

## CAPÍTULO 3

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
3.1 Pesquisa bibliográfica e seleção da área .....	27
3.2 Amostragem .....	28
3.3 Procedimento laboratorial .....	30
3.3.1 Quantificação de carbonato, matéria orgânica e caracterização granulométrica.....	31
3.3.2 Geoquímica .....	35
3.4 Análise e integração dos dados.....	36

## CAPÍTULO 4

### 4. SUBMISSÃO DE ARTIGO

COMPORTAMENTO E RISCOS DE ELEMENTOS-TRAÇOS EM SEDIMENTOS DE MANGUE DO ESTUÁRIO DO RIO POTENGI (NE-BRASIL).....	38
INTRODUÇÃO .....	39
PARTE EXPERIMENTAL.....	41
Procedimentos de amostragem.....	41
Procedimento laboratorial .....	42
Análise dos dados.....	44
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44

Granulometria, matéria orgânica e carbonato de cálcio .....	44
Parâmetros estatísticos de elementos químicos .....	51
Variabilidade das amostras em duplicata e na fração menor que 0,063 mm.....	52
Estimativa de background local.....	54
Valores de referência TEL e PEL.....	57
Variações de fontes e riscos .....	59
 CONCLUSÃO .....	 61
REFERÊNCIAS .....	62
MATERIAL SUPLEMENTAR .....	65
 <b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>81</b>
5.1 Sumário das conclusões .....	81
5.2 Recomendações .....	82
 <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	 <b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.1</b> Delimitação de estuários de acordo com Pritchard, (1967) & Dalrymple et al., (1992) que divide os estuários de acordo com a salinidade e processos fluviais, marinhos ou mistos.....	4
<b>Figura 1.2</b> Mapa de localização da área de estudo e pontos de amostragem .....	5
<b>Figura 1.3</b> Mapa geológico simplificado da região estuarina do rio Potengi (Modificado de Fernandes et al., 2008).....	8
<b>Figura 2.1</b> Variação das concentrações de background geoquímico em profundidade ao longo de uma coluna sedimentar (adaptado de Moreira, 2015) .....	20
<b>Figura 3.1</b> Fluxograma apresentando a sequência dos principais procedimentos utilizados para a realização deste trabalho.....	26
<b>Figura 3.2</b> Mapa batimétrico do estuário do rio Potengi (IDEMA (2004) <i>apud</i> CORREA (2008)).....	28
<b>Figura 3.3</b> (a) Embarcação utilizada para campanha de amostragem no estuário do rio Potengi; (b) Procedimento de amostragem vertical de testemunho utilizando o <i>vibra corer</i> ; (c) Procedimento de retirada do testemunho utilizando tripé e talha e (d) Lançamento e retirada total do testemunho (Foto: Santos Costa, abril/2017). ....	29
<b>Figura 3.4</b> (a) Detalhe da subamostragem do testemunho a cada cinco centímetros; (b) Estufa utilizada para secagem das amostras; (c) Almofariz de porcelana e pistilo de madeira e (d) Agitador de peneiras “Rot-up” (Foto: Santos Costa, abril/2017) ...	31
<b>Figura 3.5</b> (a) Detalhe da lavagem das amostras para retirada do HCl; (b) Reação de HNO <sub>3</sub> com HCl, gerando substância branca denominada cloreto de prata;(c). Balança digital analítica com precisão de até quatro casas decimais; (d) Forno elétrico do tipo mufla utilizado para eliminar a matéria orgânica; (e) Detalhe do ataque com peróxido de hidrogênio para eliminação da matéria orgânica e (f) Detalhe do procedimento de peneiramento por via úmida (Foto: Santos Costa, junho/2017). ....	34
<b>Figura 1.</b> Mapa de localização da área de estudo e pontos de amostragens.....	41
<b>Figura 2.</b> Quantificação das frações argila + silte e areia.....	45
<b>Figura 3.</b> Quantificação de matéria orgânica (MO) e carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) .....	45
<b>Figura 4.</b> Estimativa dos valores de background (BG) para o testemunho CPOT A.....	55
<b>Figura 5.</b> Estimativa dos valores de background (BG) para o testemunho CPOT B.....	56

<b>Figura 6.</b> <i>Comportamento dos elementos analisados mostrando anomalia localizada no topo do testemunho devido diferenciação litológica (CPOT C).</i> .....	57
<b>Figura 1S.</b> <i>Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT A)</i> .....	65
<b>Figura 2S.</b> <i>Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT A)</i> .....	67
<b>Figura 3S.</b> <i>Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT B)</i> .....	69
<b>Figura 4S.</b> <i>Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT B)</i> .....	71
<b>Figura 5S.</b> <i>Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT C)</i> .....	73
<b>Figura 6S.</b> <i>Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT C)</i> .....	75



## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 2.1</b> Valores de TEL e PEL em $\text{mg.kg}^{-1}$ , segundo os padrões da NOAA, e valores calculados para água salobra.....	18
<b>Tabela 2.2</b> Concentrações dos elementos químicos investigados em sedimentos estuarinos no presente estudo, juntamente com valores de outras pesquisas realizadas no Brasil e no Mundo (valores em $\text{mg.kg}^{-1}$ )..	24
<b>Tabela 1.</b> Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT A. ....	46
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT B. ....	48
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT C. ....	49
<b>Tabela 4.</b> Sumário numérico do conjunto de elementos químicos analisados no CPOT A. Mín: Valor Mínimo; Máx: Valor Máximo; D.P.: Desvio Padrão; C.V.: Coeficiente de Variação. Dados em $\text{mg.kg}^{-1}$ , exceto para C.V., sendo em porcentagem.....	51
<b>Tabela 5.</b> Sumário numérico do conjunto de elementos químicos analisados no CPOT B. Mín: Valor Mínimo; Máx: Valor Máximo; D.P.: Desvio Padrão; C.V.: Coeficiente de Variação. Dados em $\text{mg.kg}^{-1}$ , exceto para C.V., sendo em porcentagem.....	52
<b>Tabela 6.</b> Sumário numérico do conjunto de elementos químicos analisados no CPOT C. Mín: Valor Mínimo; Máx: Valor Máximo; D.P.: Desvio Padrão; C.V.: Coeficiente de Variação. Dados em $\text{mg.kg}^{-1}$ , exceto para C.V., sendo em porcentagem.....	52
<b>Tabela 7.</b> Desvio padrão (DP) e coeficientes de variações da amostragem principal no CPOT A para cada elemento analisado (C.V.) e os seus respectivos valores para os pontos feitos em duplicata (C.V.D) e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.). Dados em porcentagem. ....	53
<b>Tabela 8.</b> Desvio padrão (DP) e coeficientes de variações da amostragem principal no CPOT B para cada elemento analisado (C.V.) e os seus respectivos valores para os pontos feitos em duplicata (C.V.D) e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.). Dados em porcentagem. ....	54
<b>Tabela 9.</b> Desvio padrão (DP) e coeficientes de variações da amostragem principal no CPOT C para cada elemento analisado (C.V.) e os seus respectivos valores para os pontos feitos em duplicata (C.V.D) e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.). Dados em porcentagem. ....	54
<b>Tabela 10.</b> Valores de background encontrados para o estuário do Rio Potengi. Método de digestão parcial (3050b – $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Dados em $\text{mg.kg}^{-1}$ .....	56

<b>Tabela 11.</b> Valores de TEL e PEL em $\text{mg.kg}^{-1}$ , segundo os padrões da NOAA, e valores calculados para água salobra.....	59
--	----

<b>Tabela 1S.</b> Concentrações dos elementos químicos investigados em sedimentos estuarinos no presente estudo, juntamente com valores de outras pesquisas realizadas no Brasil e no Mundo (valores em $\text{mg.kg}^{-1}$ ). .....	77
--	----

# Introdução

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1 Apresentação

Os estuários são corpos de água situados na zona costeira onde condições fluviais e marinhas ocorrem em alternância de acordo com a variação da maré. Comumente ocorrem relacionados a desembocaduras de vales fluviais afogados, podendo ser considerados como evidências de elevação do nível do mar ou subsidência continental (Boyd et al., 2006). Na maioria das vezes os estuários contemporâneos correspondem a vales incisos afogados devido a rápida ascensão no nível do mar após a última fase glacial do Pleistoceno.

Os sistemas estuarinos apresentam sucessões sedimentares predominantemente relacionados a tratos de sistema transgressivo, formados durante a subida do nível do mar, cuja dinâmica sedimentar e morfológica é controlada por processos fluviais, estuarinos e marinhos (Zaitlin et al., 1994). Forçantes hidrodinâmicas que afetam a sedimentação de estuários, como ondas, marés e descarga fluvial, provocam modificações na morfologia do canal. Os principais controles para a evolução morfo-sedimentar são a variação do nível do mar, tectônica, litologia, captura de drenagens e clima, que definem o modelo de fácies estuarino e de vales incisos (Boyd et al., 2006).

Adicionalmente, os estuários modernos possuem ecossistemas complexos, de alta sensibilidade ambiental, que fornecem proteção e mantimento para grande biodiversidade (Basset et al., 2013). Economicamente, reservas significativas de hidrocarboneto foram descobertas em sistemas estuarinos antigos, formados no Cretáceo (Clark & Reinson, 1990; Wood & Hopkins, 1992; Renchen, 2009). Diversas outras atividades econômicas ocorrem em sistemas estuarinos modernos, como atividades portuárias, principalmente por muitas vezes estarem inseridos em áreas densamente urbanizadas.

Ameaças químicas aos ecossistemas estuarinos estão comumente associadas às descargas de resíduos líquidos e sólidos poluentes de origem urbana ou industrial, sendo considerados um dos principais fatores antropogênicos de contaminação de estuários (Khatri & Tyagi, 2015; Díaz-Asencio et al., 2017). Como exemplo, um caso de grande repercussão mundial que é considerado o maior desastre ambiental brasileiro, ocorrido em 2015, foi ocasionado pela mineradora Samarco em Mariana, Minas Gerais, que devido um rompimento na barragem de contenção, jogou toneladas de rejeitos de minério no Rio doce, percorrendo aproximadamente 850 km de extensão até atingir o estuário do Rio Doce, na cidade de Linhares, no norte do Espírito Santo. Esse acidente ocasionou um enriquecimento de até 24

vezes para Mn e mais de 200 vezes para Zn e Cu nos sedimentos de fundo (Queiroz, et al., 2018).

Um caso em particular ocorreu na área de estudo, no estuário do Rio Potengi em 2007, onde toneladas de peixes e crustáceos morreram devido o lançamento de efluentes líquidos com elevada concentração de matéria orgânica sem tratamentos pela indústria da carcinicultura (IDEMA 2007 apud Nobre, 2011).

Diversos fatores geogênicos (fatores naturais como intemperismo, lixiviação de rochas, percolação de água, etc.) podem alterar o relevo geoquímico dos sedimentos de fundo dos estuários (Amanambu, 2015), como por exemplo, os processos hidrodinâmicos atuantes, a topografia da região, as variações sazonais, variações de marés, mistura de águas doces e salinas, etc (Mestrinho, 1998; Luiz-Silva, Machado & Matos, 2008; Gonçalves et al., 2012).

Fatores antrópicos também contribuem significativamente para tais mudanças, como o descarte de contaminantes originados por indústrias em geral, falta de saneamento adequado, atividades portuárias, etc (Luiz-Silva, Machado & Matos, 2008; Gonçalves et al., 2012).

O sistema estuarino pode ser dividido em: predominantemente fluvial, fluvial influenciado pela maré, transicional e marinho (Kjerfve, 1987). Na porção transicional, a mistura de águas salina e doce, o regime hidrodinâmico de menor energia e a variação da maré, propicia uma diminuição na granulometria do sedimento depositado, variando de lamoso nas margens e na porção mais a montante a arenoso no centro do canal e nas regiões de foz. (Boyd et al., 2006; Santos Costa, 2006; Rocha & Vital, 2015).

Dalrymple et al., (1992) delimita os estuários de acordo com os processos fluviais e/ou marinhos, dividindo em três zonas distintas, sendo uma mais externa dominada por processos marinhos, outra zona central/mista ocorrendo equilíbrio dos processos marinhos e fluviais e uma zona mais interna onde predomina processos fluviais, diferenciando de Pritchard, (1967) que delimitava principalmente pelas condições de salinidade (Figura 1.1).

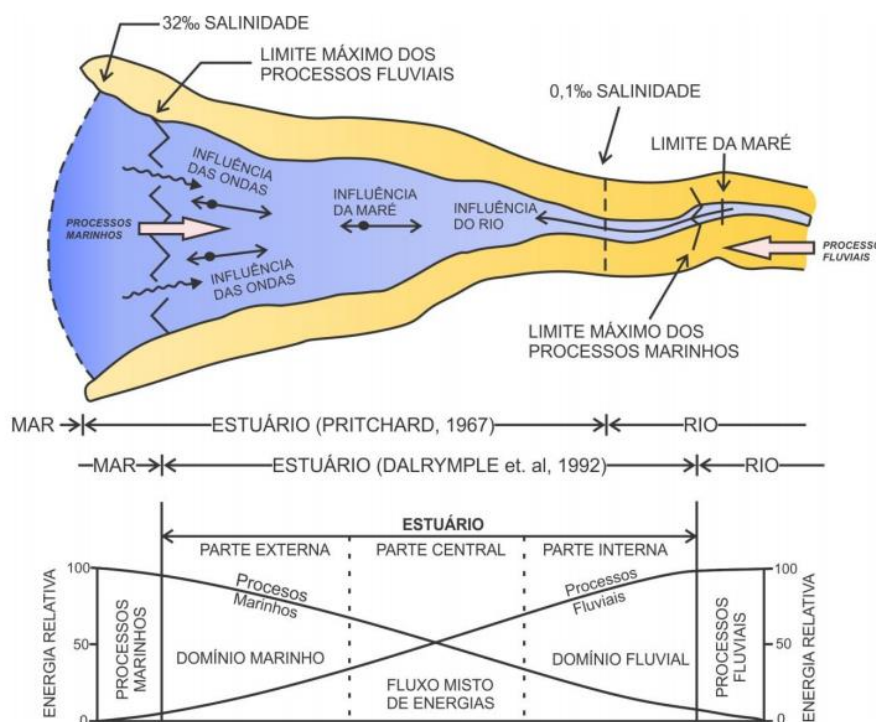


Figura 1.1 – Delimitação de estuários de acordo com Pritchard, (1967) & Dalrymple et al., (1992) que divide os estuários de acordo com a salinidade e processos fluviais, marinhos ou mistos.

O tipo de sedimento, bem como as condições de salinidade (água salobra), favorece o crescimento dos manguezais. Devido à afinidade geoquímica do sedimento lamoso de adsorver elementos químicos, as regiões de mangue são subambientes estuarinos de alta fragilidade ambiental aos poluentes químicos (Brady, 1989; Anitha & Kumar, 2014).

Regiões de mangues desempenham importante papel como fornecedor de matéria orgânica para o estuário, contribuindo para a produtividade primária na zona costeira, sendo responsável por produzirem mais de 95% do alimento que o homem captura no mar (Olmos & Silva e Silva, 2003). Além disso, os manguezais são responsáveis pela produção de fontes de alimentos aos peixes, moluscos e crustáceos, principalmente, constituindo também uma grande fonte de alimento para as populações ribeirinhas (Nanni, Nanni & Segnini, 2005; Correa, 2008).

O estuário do Rio Potengi, objeto desta pesquisa, proveu recursos naturais nos últimos quatro séculos para o desenvolvimento urbano da cidade de Natal-RN (Figura 1.2). Nas últimas décadas, a antropização dessa área avançou desde a ocupação desordenada de suas margens pelas populações ribeirinhas ao surgimento de atividades industriais em seu entorno (têxteis, de bebidas, de baterias, de confecções, de alimentos, de laticínios, de imunizadoras

de tratamento de esgotos sanitários, de carcinicultura e salineira, entre outras) e que destinam seus resíduos ao estuário, causando grandes desastres ambientais, como o ocorrido em 2007.

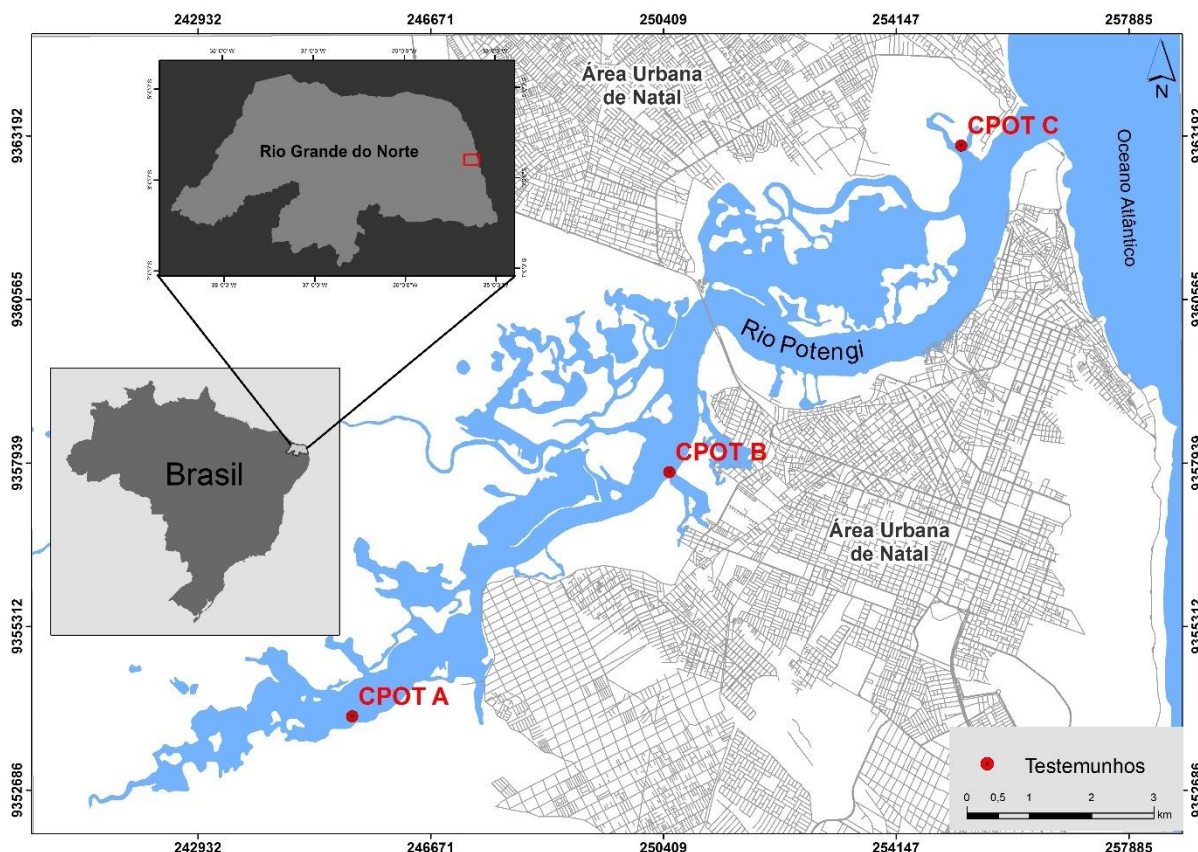


Figura 1.2 – Mapa de localização da área de estudo e pontos de amostragem.

Pesquisas realizadas em sedimentos de fundo (Correa, 2008) e na carne de caranguejos da espécie *Ucidescordatus* (Lopes, 2012) no estuário do Rio Potengi identificaram a presença de metais pesados, com teores acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira. Queiroz (2011) identificou a presença de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos, enquanto que Farias (2015) observou a presença de bioindicadores, do tipo *Ammonia tepida*, *Quinqueloculina patagonica* e *Q. miletti*, diagnosticando sedimentos poluídos ou contaminados.

A investigação de processos de distribuição de elementos-traços em sedimentos estuarinos do Rio Potengi, atrelado ao diagnóstico geoquímico ambiental, podem revelar se tais sedimentos estão com níveis toxicologicamente preocupantes. Dessa forma, faz-se necessário, determinar os níveis de concentração, bem como os elementos químicos poluentes, presentes nos sedimentos. Esses afetam a saúde, comportamento e ecologia dos organismos e esse ecossistema é afetado quando absorve tais poluentes (Lopes, 2012), e boa

parte desses organismos são consumidos pela população local (e.g. caranguejo, sururu, ostras, entre outros) (Correa, 2008).

Até o presente momento não existem pesquisas pretéritas sobre poluição ou contaminação química em sedimentos utilizando análises geoquímicas em testemunhos no estuário do rio Potengi. Este trabalho visa diagnosticar a qualidade ambiental da sedimentação tardia/atual de regiões estuarinas associadas aos manguezais, com ênfase nos processos que controlam a dominância e variabilidade de um conjunto de elementos químicos que se distribuem ao longo de três áreas no estuário do rio Potengi (montante, porção intermediária e jusante) (Figura 1.2), incluindo o possível aporte de cargas antropogênicas e estimar valores de *background* geoquímico para o estuário, como também diagnosticar a qualidade dos sedimentos amostrados, no que diz respeito à toxicidade para organismos aquáticos e bentônicos.

Os objetivos específicos são: (1) entender o comportamento dos elementos químicos e suas variáveis ao longo dos depósitos estuarinos recentes, diagnosticando sua heterogeneidade composicional, utilizando-se de ferramentas estatísticas como, por exemplo, coeficiente de variação (CV); (2) analisar os resultados analíticos obtidos em diferentes classes granulométricas (amostra total, correspondendo a fração menor que 2 mm e na fração menor que 0,063 mm) para averiguar a predominância e os fatores que levaram a fixação de elementos químicos em diferentes classes granulométricas; (3) comparar os resultados com valores de referência dos limites toxicológicos definidos pela *National Oceanic & Atmospheric Administration – NOAA*; (4) estimar o *background* da área de estudo que poderão servir de subsídios para outros trabalhos e (5) comparar os resultados obtidos com diferentes estuários no Brasil e no Mundo, que utilizaram metodologia semelhante.

## 1.2 Área de estudo

O Rio Potengi, percorre três zonas distintas do Estado do Rio Grande do Norte (Mesorregião Central Potiguar, Mesorregião do Agreste Potiguar e Mesorregião do Leste Potiguar). Nasce no município de Cerro Corá, situado em altitudes de 500 metros aproximadamente; corre em direção leste até alcançar o estuário, percorrendo aproximadamente 176 km antes de desaguar no Oceano Atlântico na região metropolitana da cidade de Natal, passando pelas cidades de Macaíba e São Gonçalo do Amarante.

A bacia hidrográfica sob o qual o estuário do Rio Potengi sofre influência direta de diferentes litotipos, desde rochas e suites intrusivas do meso/paleoproterozóico



correspondentes aos migmatitos estromáticos do Complexo Presidente Juscelino, arenitos e conglomerados, intercalados com silte e argilas do cenozóico do Grupo Barreiras a sedimentos areno-argilosos do Holoceno (CPRM, 2006).

A área estuarina do Rio Potengi situa-se na faixa sedimentar da costa oriental do estado do Rio Grande do Norte, no contexto da sub-bacia Natal, fazendo parte da extensa bacia costeira PE/PB/RN. Do ponto de vista estrutural, feições importantes são atribuídas a falhamentos de gravidade, de direção NE-SW representados pelo Graben de Natal, NW-SE pelo Graben de Parnamirim e NW-SE pelo Graben Ceará Mirim, os quais foram evidenciados por estudos geofísicos e correlação litoestratigráfica entre perfis de poços.

A litoestratigrafia da região estudada agrupa rochas sedimentares do tipo arenitos e calcários mesozoicos aflorantes, repousando discordantemente sobre rochas embasamento cristalino, constituído pelo Complexo Caicó. Sobrepostas a estes estratos, estão os sedimentos Terciários do Grupo Barreiras, compostos por depósitos correlativos do último aplainamento do relevo Nordeste e, os sedimentos Quaternários da Formação Potengi, arrecifes, dunas sub-recentes a recentes, sedimentos praias, aluvionares e sedimentos indiscriminados de mangues (IDEMA, 2004 apud Castellani et al., 2007). A Figura 1.3 mostra o mapa geológico da área de estudo modificado de Fernandes & Petta (2008) com alguns compartimentos recentes supracitados.

O clima predominante na área de estudo é tropical úmido (Fernandes & Petta, 2008), o qual exerceu influência na geomorfologia da área. Esta é composta por extensos platôs ou tabuleiros costeiros. Trata-se de uma “Forma topográfica de terreno que se assemelha a planaltos, terminando geralmente de forma abrupta. No Nordeste Brasileiro, os tabuleiros aparecem de modo geral em toda a costa. Todo o baixo curso do rio encontra-se sobre esse tabuleiro, com grande número de riachos cortando essa superfície, os quais se encontram modificados pela ação antrópica. As margens do estuário são delimitadas por terraços e aluviões, principalmente na desembocadura (Cunha, 1982).

A amplitude máxima de maré corresponde a aproximadamente 2,8 m, caracterizando como um regime de mesomaré na região, possuindo velocidades médias de correntes em torno de  $1,0 \text{ m.s}^{-1}$  (Souza & Ramos e Silva, 2011). Essas correntes são as principais responsáveis pelas grandes formas de leitos na foz do estuário, correspondendo a dunas com comprimento de onda variando de pequeno a grande, sendo observados barras em pontal encontradas próximas aos meandros do estuário (Rocha & Vital, 2015).

Ocorreu uma rápida taxa de sedimentação em torno de 6,1 mm/ano relacionado a rápida elevação do nível do mar, entre 8300 e 7000 anos antes do presente (Boski et al., 2015)

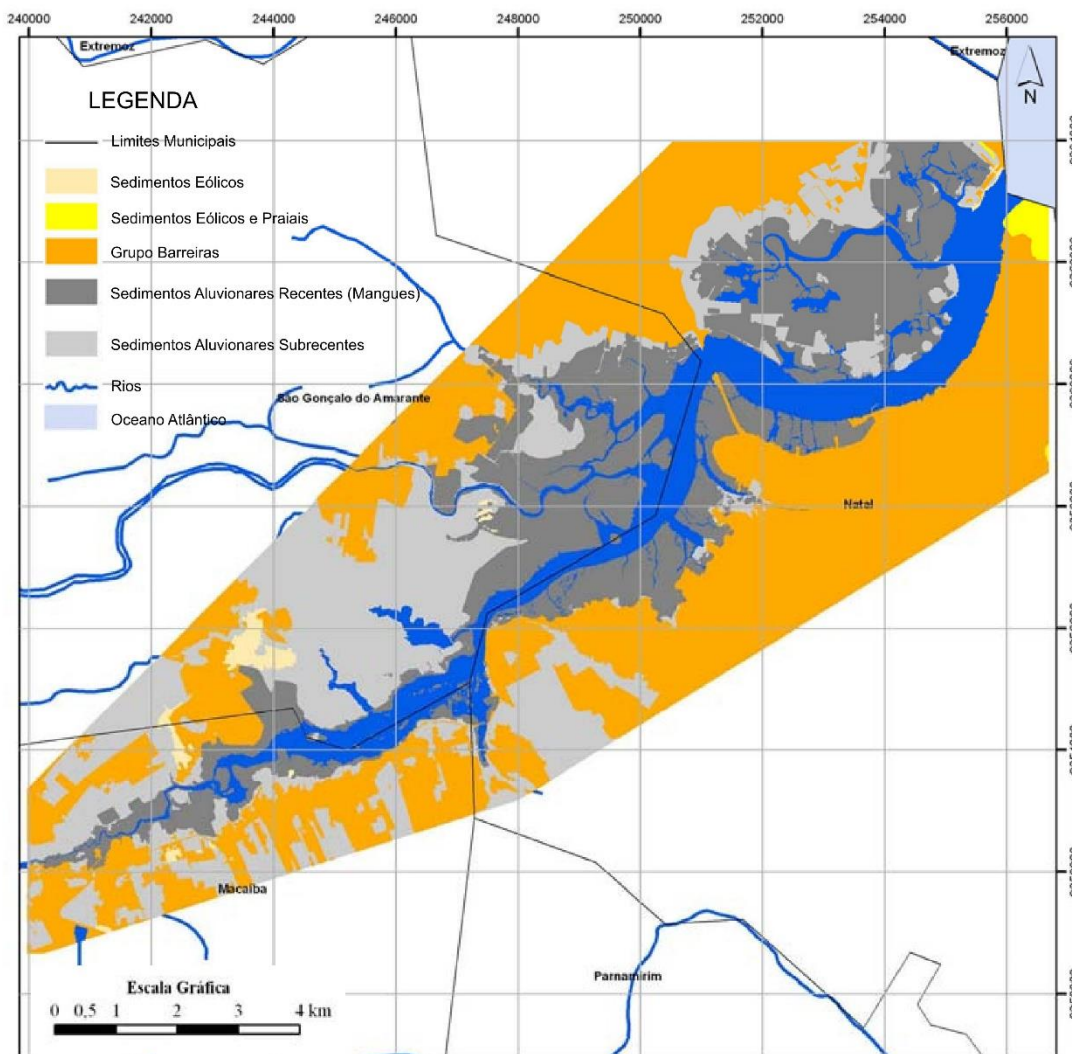


Figura 1.3 – Mapa geológico simplificado da região estuarina do rio Potengi (Modificado de Fernandes & Petta, 2008).

Os solos predominantes na região de Natal são os “solos areno-quartzosos profundos não hidromórficos”, os quais subdividem-se em: “(AMd) - areias quartzosas marinhas distróficas”, tendo sua origem eólica e localizando-se em uma faixa estreita (1,5 km) da orla marítima; os solos “AQd2”, representados por uma associação de alguns tipos de solo como as “areias quartzosas distróficas” e os “latossolos vermelho amarelo distróficos”, oriundos de sedimentos areno-quartzosos do Grupos Barreiras, paralela à linha de costa, com largura aproximada de 10 km; e finalmente o tipo “SM – solos halomórficos” que acompanham as margens do rio Potengi, apresentando relevo plano e sendo desenvolvidos sobre sedimentos recentes finos misturados com detritos orgânicos depositados pela ação fluvial (SUDENE/DNPEA, 1968 apud Fernandes & Petta, 2008).

A cobertura vegetal da área de estudo está associada às feições morfológicas existentes representadas por praias, campos dunares e manguezais, todas fazendo parte do domínio da Mata Atlântica, onde ocorrem os seguintes tipos: floresta ombrófila densa/aberta (matas de dunas/tabuleiro denso/ralo e mata ciliar); Floresta estacional semicaducifólia densa/rala (sobre os tabuleiros); associados ao ecossistema do manguezal onde a vegetação paludosa marítima de mangue ainda mantém um relativo grau de conservação ao longo do sistema estuarino. Faz-se presente, ainda, a formação vegetal tabuleiro litorâneo, cuja fácies assemelham-se ao cerrado (Fernandes & Petta, 2008).

O clima da área de estudo é do tipo As' (quente e úmido), tropical chuvoso e verão seco, com índices pluviométricos maiores entre abril e julho, chuvas torrenciais e esparsas, influenciado pelas massas de ar do Oceano Atlântico. As menores médias são nos meses de setembro a dezembro. Os índices anuais variam em 1.300 mm a 1.600 mm. As médias anuais de temperatura são elevadas: 21,8° a 30,2° C e diárias de 24,4° C. Os ventos são alísios em 86% de SE, com pouca intensidade a NW, com uma média de 4,2 m/s. As menores velocidades são nas estações úmidas: 2,9 m/s em março e abril e na estação seca, de setembro a novembro, apresentando valores da ordem de 5,4 m/s. A umidade relativa do ar é estável, com percentual mínimo de 74%, correspondente à estação seca, e as máximas de 84% de maio a julho (estação úmida), com valor médio anual de 79,3% (Fernandes & Petta, 2008).



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Geoquímica de Estuários

Estuários representam ambientes em constante processo evolutivo, constituindo o meio de interação entre mar, rio e atividades antrópicas. Nas regiões estuarinas a abundância, distribuição e especiação de elementos químicos (metais, e não metais) nos sedimentos, podem ser afetadas por processos hidrodinâmicos, relacionados às variações de litologia, topografia, vegetação, regime de chuvas, fluxos dos rios, influência das correntes de marés de enchente e vazante nos ciclos das marés de sizígia e quadratura (Mestrinho, 1998). Quando a água fluvial se mistura com águas salinas, tornando-a salobra, ocorrem modificações físico-químicas as quais, associadas aos processos hidrodinâmicos específicos, influenciam a partição dos elementos químicos no material particulado em suspensão e também a composição do sedimento de fundo.

Sedimentos são geralmente formados por fases sólidas de elementos majoritários: metais, não-metais, precipitados e compostos hidrolisados. Estes elementos podem estar presentes em altas concentrações, devido a processos geogênicos, pois possuem a tendência a co-precipitar e adsorver no material particulado. Em estuários preservados, os sedimentos consistem predominantemente de detritos orgânicos, coloides, células vivas (bactérias e algas) e sólidos inorgânicos, tais como: óxidos e hidróxidos de metais, carbonatos e argilas (Aualitia & Pickering, 1988).

Sedimentos de fundo atuam consideravelmente no transporte e acumulação de contaminantes e frequentemente são utilizados na determinação de fontes e formas de dispersão em sistemas aquáticos (Rule, 1986; Murray, 1996). A capacidade do sedimento em acumular substâncias torna-o um dos mais importantes meios para análise na avaliação no nível de degradação dos ecossistemas aquáticos. As substâncias indicadoras de contaminação ambiental em sedimentos podem ser de natureza orgânica (pesticidas e bifenilos policlorados) ou inorgânicas (elementos-traços).

Licht (1998) descreve sedimento de fundo como sendo aquele material não consolidado, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e contínua dos processos físicos, químicos e biológicos. Esses processos, por sua vez, atuam sobre os diversos tipos de rocha e/ou seus produtos de intemperização *in situ*, localizados na bacia de drenagem. Desta forma, as amostras de sedimento de rios, lagos, lagoas e estuários representam o resultado da integração de todos os processos que ocorrem

no ambiente aquático à montante e têm sido investigadas para elucidar a poluição ambiental atribuída aos elementos-traço e/ou substâncias tóxicas orgânicas (Rodrigues, 1997).

Em estuários, os sedimentos de fundo constituem-se em habitats e representam o principal meio para acumulação, reprocessamento e transferência dos elementos-traço. Esses elementos, potencialmente disponíveis para a biota, podem ser liberados pela atividade microbiana e mudanças nos vários fatores físico-químicos que afetam o meio, incluindo pH, salinidade e condições de óxido-redução (Förstner, 1981).

Segundo Brady (1989), a troca de íons do sedimento com a coluna de água enriquece o sedimento na fração argila (2 – 4  $\mu\text{m}$ ). Nesta fração, os poluentes se agregam com maior facilidade por existir uma maior área superficial e existirem diferentes grupos argilominerais com capacidades de troca iônica distinta. Assim tem-se uma relação inversamente proporcional entre o aumento da granulometria no sedimento com a diminuição dos teores de elementos-traços analisados (Abrahim & Parker, 2008; Manju & Sujatha, 2013; Anitha & Kumar, 2014).

Os elementos-traços são elementos químicos que ocorrem em pequenas concentrações, da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm) (Esteves, 1998). A nomenclatura elementos-traços vem a ser a mais correta, devido a não distinção entre metal e não metal e à sua ocorrência em baixas concentrações. Os ditos metais pesados, isto é, metais com alta densidade (Peirce, Vesilind & Weiner, 1998) ocorrem em concentrações traços. A importância de sua análise se revela, a partir do momento em que se considera, por exemplo, o lançamento de efluentes industriais nos ambientes aquáticos e terrestres.

Rodrigues (1997) descreve que estas substâncias poluentes podem atingir os ecossistemas estuarinos por meio de fontes difusas, como o escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas, águas subterrâneas contaminadas, remobilização a partir do sedimento, disposição de material dragado e precipitação atmosférica, e/ou fontes pontuais, como descargas de efluentes industriais e urbanos.

Biodisponibilidade dos contaminantes no sedimento é outro fator que está associado ao seu comportamento de partição com a matéria orgânica presente, além dos processos absorptivos que ocorrem entre os elementos-traços e as partículas de granulação fina, como já citada anteriormente. Os metais fracamente ligados às partículas dos sedimentos recebem o nome de biodisponíveis (Forstner, 1987).

A biomagnificação resulta do processo de acúmulo da concentração do contaminante nos tecidos dos organismos vivos na passagem de cada nível trófico da cadeia alimentar. Assim sendo, espécies predadoras apresentam um maior fator de bioacumulação em relação

às presas, ou seja, a concentração do contaminante aumenta a cada nível trófico. Deste modo, por ocupar o topo da cadeia trófica, o homem está sujeito a um maior risco de exposição a estes contaminantes, estando presentes nos alimentos consumidos pelo ser humano.

A fase de assimilação pode ser considerada a mais importante para o processo de bioacumulação, pois é a fase na qual as substâncias químicas são introduzidas nos organismos. Um elemento-traço é considerado tóxico aos organismos quando pode provocar distúrbios celulares que pode afetar o crescimento e/ou metabolismo, chegando a causar a morte, mesmo que este elemento se encontre em baixa concentração (Fellenberg, 1980).

A interação entre os elementos-traços e o homem pela via aquática se realiza de forma direta, através da ingestão de água contaminada e contato com a pele ou de forma indireta, pelo consumo de organismos tais como, peixes, crustáceos, entre outros inseridos pela cadeia alimentar. A biota aquática tende a acumular esses elementos, podendo atingir a espécie humana, entretanto, o seu efeito no organismo depende de diversos fatores, tais como, dosagem, o valor residual, o tempo de exposição do elemento-traço, os hábitos alimentares, as condições de higiene e saúde, a forma de contato e a presença ou não de outras substâncias químicas no meio (Correa, 2008). A toxidade, a bioacumulação e o nível de concentração de um elemento-traço variam para cada espécie de organismo e podem ser modificados por diversos fatores, como por exemplo, temperatura, pH, turbidez, oxigênio dissolvido e a concentração de outros elementos disponíveis.

## 2.2 Elementos-traço

Foram avaliados 25 elementos químicos em virtude de os pacotes analíticos dos laboratórios comerciais serem pré-definidos, englobando diversos elementos que podem ser mensurados pelo equipamento numa mesma análise. Portanto, a análise específica de somente um ou de um pequeno grupo de elementos aumentaria os custos da análise. Do universo de 25 elementos analisados, 12 deles (Sb, Bi, Cd, Sn, Pd, Pt, Ag, Rh, Se, TI, Te e U) apresentaram todos os valores abaixo do limite de quantificação do equipamento e, portanto, não serão discutidos neste trabalho. Foram escolhidos os elementos Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn para análise e avaliação. Eles foram selecionados por fornecerem informações sobre a natureza geoquímica do suporte mineralógico dos sedimentos analisados e/ou por se tratarem de elementos toxicologicamente preocupantes (Manahan, 1994).



Serão apresentados a seguir numa breve explanação sobre as principais aplicações, os riscos a exposição humana e suas principais fontes antropogênicas dos elementos-traços mencionados nesta pesquisa:

**Alumínio (Al):** este metal e suas ligas são utilizados em equipamentos refratários e em diversos tipos de indústrias, tal como a aeronáutica e a naval. Além disso, compostos de alumínio são utilizados no processo de tratamento da água, para flocular o material em suspensão, e podem persistir como resíduo na água tratada. A contaminação do meio ambiente pelo alumínio se dá principalmente por efluentes de indústrias químicas e metalúrgicas (WHO, 1997). Existe um considerável debate na comunidade médica relatando o papel deste metal na incidência do mal de Alzheimer (Mirza et al., 2016).

**Arsênio (As):** ocorre naturalmente na crosta terrestre através da contribuição de processos geogênicos, podendo ser um elemento guia na prospecção de metais preciosos. Contaminações de arsênio provocados pelo homem correspondem a mineração, uso de agrotóxicos, conservantes de madeira, queima de carvão, refino de hidrocarbonetos, entre outros (ATSDR, 2000). O envenenamento por arsênio pode ocorrer por ingestão de mais de 100 mg deste elemento. Pequenas quantidades de arsênio por um período longo de tempo podem provocar envenenamento crônico. Estudos mostram que este metal é cancerígeno (Silva, 2003). Bioquimicamente atua coagulando proteínas, formando complexos com coenzimas e inibindo a produção de adenosina trifosfato em processos metabólicos essenciais (Manaham, 1994).

**Bário (Ba):** Em ambientes continentais este metal encontra-se biodisponível através de sedimentos de fundo e águas fluviais (Bullen & Chadwick, 2015), onde são carregados até ambientes marinhos, sendo precipitados em carbonatos, argilas, matéria orgânica e barita (Dehairs et al., 1979). Alguns compostos de bário são utilizados na indústria de tintas e papel. Outra fonte importante deste metal é a partir de resíduos de fluidos de perfuração de poços. O excesso de bário causa danos aos rins e aumento de pressão sanguínea, devido à constrição de vasos sanguíneos (WHO, 1996).

**Chumbo (Pb):** a contaminação por este metal tem como principal origem nas emissões atmosféricas, sendo este o principal meio de difusão deste elemento, podendo ter forte contribuição em áreas urbanas atribuídos a emissão de gases de veículos automotores, podendo ser ingerido ou inalado pelo homem (Meza-Figueroa et al., 2018). Diversos efeitos tóxicos estão associados à ingestão de chumbo, incluindo problemas no sistema nervoso central, aumentando os índices de mortes na população mundial (Tong, Schimding &



Prapamontol, 2000). Estudos mostram que este metal em excesso pode causar interferências no metabolismo de vitamina D e cálcio, e danos aos rins e fígado (WHO, 1993).

**Cobalto (Co):** é fundamental para fauna e flora. Este metal é um dos constituintes da vitamina B<sub>12</sub> e é necessário na fixação de nitrogênio (Harrison & Mora, 1996). O cobalto está presente em minérios contendo arsênio e enxofre e a contaminação do meio ambiente se dá via rejeitos industriais (principalmente metalúrgicas, química, vidros) e por rejeitos de mineração (Silva, 2003).

**Cobre (Cu):** o cobre e seus compostos são utilizados em fios elétricos, tubos para transporte de água e utensílios domésticos, além de alguns sais deste metal serem usados como algicida e fungicida (Santos, 2002). A contaminação do meio ambiente é através de rejeitos industriais (combustíveis fósseis, metalúrgicas, químicas, vidros, etc), por rejeitos de minas, escoamento superficial de águas em meio urbano, e dos componentes de pintura e os processos de produção de açúcar (Silva, 2003). O metabolismo do cobre pelo corpo humano pode ser considerado como um fator de risco. Segundo Waggoner, Bartnikas & Gittin (1999), o cobre está associado a doenças neuro-degenerativas, como: doenças de Menkes, doenças de Wilson, aceruloplasminemia, esclerose e doença de Alzheimer.

**Cromo (Cr):** é muito utilizado nas indústrias de ligas metálicas e manufaturados de couro. Compostos cromados são adicionados a águas de refrigeração para controlar a corrosão gerada pela mesma. É um elemento formador de enzimas, importante para o metabolismo animal, mas não é essencial para as plantas. O cromo geralmente indica poluição antropogênica, sendo os compostos com cromo-hexavalente altamente tóxicos, devido a seus efeitos carcinogênicos (Fenzl, 1986).

**Estrôncio (Sr):** Corresponde a um micronutriente do corpo humano. Tem aplicação em cristais para tubos de raios catódicos de televisores em cores, produção de ímãs de ferrita, produção de ligas metálicas, cerâmicas, produtos de vidro, medicamentos, etc (WHO, 1998). Os isótopos de estrôncios são radioativos, podendo se acumular no organismo e provocar câncer nos ossos.

**Ferro (Fe):** Corresponde ao metal mais utilizado na indústria mundial. É indispensável devido ao seu baixo valor econômico e dureza, podendo ser trabalhado com facilidade, sendo empregado especialmente em automóveis, barcos e componentes estruturais de edifícios. No corpo humano, o ferro atua na formação da hemoglobina. A sua carência pode causar anemia e seu excesso pode aumentar a incidência de problemas cardíacos, irritação gastrointestinal e diabetes. A intoxicação por ferro (hemocromatose) pode ser originada por distúrbios genéticos, e agravada pela ingestão de compostos de ferro (Sawyer et al., 1994). Os efluentes

industriais que possuem ferro na sua constituição e são despejados em corpos de água, causam coloração avermelhada à água e favorecem o desenvolvimento de ferrobactérias que causam maus odores.

**Magnésio (Mg):** Comumente utilizado como material refratário em fornos para a produção de ligas de aço, metais não ferrosos e cimento, bem como na indústria agrícola, indústrias químicas e de construção civil. Seu principal uso está relacionado com alumínio, formando ligas especiais. Esse elemento possui propriedades semelhantes a do cálcio, sendo corresponsável pela dureza da água, produzindo gosto salobro a mesma. No metabolismo humano tem a função de converter açúcar em energia, além de atuar nos nervos e músculos. Em excesso provoca disfunções intestinais, porém sua carência causa nervosismo e tremores (Harrison & Mora, 1996).

**Manganês (Mn):** assemelha-se ao ferro quimicamente, mas é menos abundante que o mesmo, conseqüentemente sua presença no meio ambiente é menos comum. Corpos aquáticos ricos neste metal apresentam coloração marrom quando expostas ao oxigênio, devido à formação de óxidos de manganês como partículas coloidais, gerando objeção ao consumo (Hill, 1997). A concentração deste metal no solo ou em corpos hídricos pode ser originária de produtos e descargas industriais (metalúrgicas, química e eletroeletrônica), rejeitos de minas, fertilizantes utilizados na agricultura e determinados tipos de desinfetantes. O manganês em excesso é prejudicial. Exposições a longo tempo deste metal, podem provocar efeitos adversos no sistema nervoso e respiratório (Silva, 2003).

**Níquel (Ni):** as mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto de níquel. O processamento de minerais, assim como a produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental por este metal (Hill, 1997). O principal uso do níquel é na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, fabricação de baterias (baterias de Ni-Cd), produtos de petróleo, pigmentos e como catalisadores (Moore & Ballantyne, 1984). Apesar de carcinogênico quando inalado, apenas é irritante a pele e afeta alguns órgãos, tal como os rins e o fígado, quando ingerido. As maiores fontes de poluição são através de ligas metálicas, magnéticos, catalisadores e em baterias (WHO, 1998).

**Zinco (Zn):** é um metal com comportamento semelhante ao do cádmio, estando associados mutuamente em alguns compostos industriais. Ocorre em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de Zn), seu maior uso é na galvanização de produtos de ferro, proporcionando uma cobertura resistente à corrosão. É utilizado em baterias, fertilizantes, aros e rodas de veículos, tintas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos como pós e bases faciais e produtos farmacêuticos como, por exemplo, em complexos vitamínicos

(Moore & Ballantyne, 1984; Lester, 1987). É um componente de algumas enzimas e tem papel importante no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos (Harrison & Mora, 1996).

Existem diversas metodologias que podem ser aplicadas para avaliação do comportamento dos elementos-traços distribuídos nos sedimentos de fundo que são depositados ao longo dos estuários. É possível inclusive, através dessas técnicas, estimar o *background* da região, como também comparar os resultados com outros trabalhos semelhantes ao redor do mundo ou com órgãos que regulamentam os valores máximos aceitáveis para a biota, visando estimar o quão contaminado e/ou poluído encontra-se o ambiente estudado.

### 2.3 Índices de Classificação

A seguir, serão apresentados os métodos analíticos e estatísticos que foram utilizados nesta pesquisa, mostrando seus conceitos e aplicações. Também serão expostos os principais parâmetros (limites toxicológicos definidos pela NOAA) que servirão de comparação e interpretação para os resultados adquiridos neste trabalho.

**2.3.1 Coeficiente de Variação (CV):** é usado para analisar a dispersão em termos relativos a seu valor médio quando duas ou mais séries de valores apresentam unidades de medida diferentes. O coeficiente de variação é uma forma de expressar a variabilidade dos dados excluindo a influência da ordem de grandeza da variável. Como o coeficiente de variação analisa a dispersão em termos relativos, ele será dado em porcentagem. Quanto menor for o valor do coeficiente de variação, mais homogêneos serão os dados, ou seja, menor será a dispersão em torno da média.

É calculado através da razão entre o desvio padrão (S) e a média ( $\bar{A}$ ) e depois, multiplicado por 100, para mensurar a variabilidade entre as amostragens.

$$CV = \frac{S}{\bar{A}} * 100$$

Valores de zero a 20% são considerados como variabilidade homogênea, entre 20,01% e 50% considera-se como variabilidade média, de 50,01% a 100% são classificados como variabilidade alta e acima de 100% como muito alta. Os elementos com maiores CVs, seus relevos geoquímicos são mais heterogêneos, ocorrendo variações significativas quanto a granulometria e mineralogia do substrato, indicando que esses elementos podem ser mais sensíveis a essas mudanças de composição nos sedimentos de fundo, incluindo o possível aporte de cargas poluidoras (Correa, 2008).

**2.3.2 Limites definidos pela NOAA:** a atual legislação brasileira não define limites máximos toleráveis para sedimentos de fundo devido às dificuldades associadas às diferenças existentes entre diferentes tipos de sedimentos peculiares a cada região, sua rocha fonte, granulometria e as características químicas e hidráulicas dos corpos hídricos. Em detrimento a falta de normatização de limites máximos, foram utilizados valores de referência da *National Oceanic & Atmospheric Administration* – NOAA.

Limites toxicológicos para corpos de água doce e marinha são estabelecidos em níveis de classificação TEL e PEL para os sedimentos de fundo. O TEL (*Threshold Effect Level*) consiste em uma comparação abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos, enquanto que o PEL (*Probable Effect Level*) representa uma concentração acima da qual são geralmente ou sempre são observados efeitos adversos nos organismos aquáticos. Como o estuário do rio Potengi enquadra-se com salinidade variando de 28‰ a 34‰, ou seja, com águas intermediárias ou salobras, optou-se em calcular a média aritmética dos valores respectivos de TEL e PEL das águas doce e marinha, gerando um valor intermediário que se assemelharia à água salobra. A Tabela 2.1 mostra esses valores para um grupo de elementos químicos tratados nesta pesquisa e valores encontrados na área de estudo.

Tabela 2.1 – Valores de TEL e PEL em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , segundo os padrões da NOAA, e valores calculados para água salobra.

Elemento	NOAA				CALCULADO	
	Água doce		Água marinha		Água salobra	
	TEL	PEL	TEL	PEL	TEL	PEL
<b>As</b>	5,9	17	7,24	41,6	6,57	29,3
<b>Cr</b>	37,3	90	52,3	160	44,8	125
<b>Cu</b>	35,7	197	18,7	108	27,2	152,5
<b>Ni</b>	18	36	15,9	42,8	16,95	39,4

Tabela 2.1 (continuação) – Valores de TEL e PEL em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , segundo os padrões da NOAA, e valores calculados para água salobra.

Elemento	NOAA				CALCULADO	
	Água doce		Água marinha		Água salobra	
	TEL	PEL	TEL	PEL	TEL	PEL
<b>Pb</b>	35	91,3	30,24	112	32,62	101,65
<b>Zn</b>	123	315	124	271	123,5	293

).

### 2.3.3 Metodologias para o estabelecimento de valores de *background* geoquímico:

de acordo com a definição de *background* em ciências naturais, os resultados das análises químicas laboratoriais são utilizados para detectar e aferir o grau de contaminação de uma determinada área. Embora esta definição não seja unânime entre geoquímicos no modo como este deve ser estabelecido, na maioria dos métodos aplicados, as anomalias geoquímicas são entendidas como o enriquecimento das amostras ambientais em determinado elemento-traço, e a falta de tais anormalidades é considerada como valor de *background* geoquímico (Moreira, 2015). O *background* geoquímico pode ser determinado por alguns métodos, sendo eles diretos, indiretos ou integrados.

O método direto (também denominado por geoquímico ou empírico) baseia-se na distinção ao longo de uma coluna sedimentar entre as concentrações de um dado elemento-traço sem influência humana e as concentrações anômalas que surgem devido a fatores antrópicos (Figura 2.1). Usando esta abordagem para uma avaliação da contaminação, é possível estabelecer um valor de *background* local para cada sondagem, que estatisticamente corresponde à média, mediana ou, idealmente, ao intervalo das concentrações mais baixas do elemento investigado, que geralmente ocorrem nas amostras dos níveis mais profundos e menos impactados da testemunhagem (Moreira, 2015).

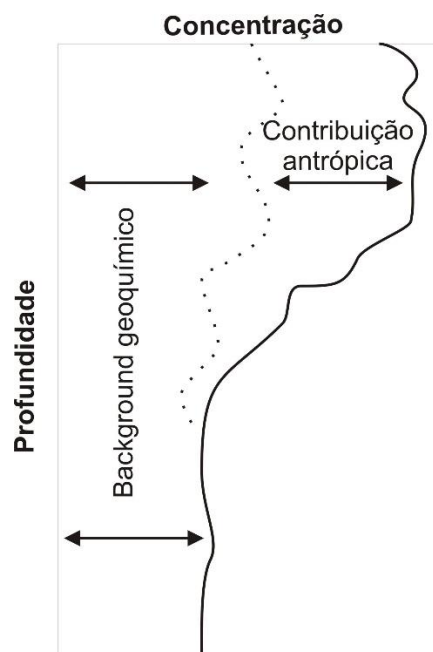


Figura 2.1 – Variação das concentrações de *background* geoquímico em profundidade ao longo de uma coluna sedimentar (adaptado de Moreira, 2015).

Se os sedimentos apresentarem uma mineralogia e textura similar, este método permite uma comparação mais apurada entre as concentrações pretéritas do sedimento na zona basal da coluna sedimentar com os sedimentos similares, mas não contaminados das camadas no topo, uma vez que todos terão percorrido um ciclo semelhante de intemperismo, erosão, transporte e sedimentação (Galuska, 2006; Abrahim & Parker, 2008; Moreira, 2015).

A seleção das amostras que exibem concentrações baixas de um dado elemento para a definição do seu valor de *background* deverá ser efetuada por observação da tendência da variação das concentrações na seção inferior do testemunho. O perfil vertical de variação da concentração do elemento químico em estudo tende para uma linha vertical relativamente uniforme; porém, a profundidade até à qual ocorre esta tendência, pode variar em função de cada elemento e da localização do testemunho, podendo aparecer no meio ou no topo do mesmo. Desta forma, a seleção de amostras consideradas como representativas do valor de *background* local deverá ser efetuada, testemunho a testemunho, e tendo em atenção especial a variação vertical da concentração de cada elemento-traço, em vez de ser baseada na média de todas as amostras abaixo de uma determinada profundidade (Moreira, 2015).

É observado um incremento ao longo da coluna sedimentar em regiões mais afastadas das fontes de contaminação no início do século XIX, incrementando no século XX, sendo o pico geralmente registado entre 1940 e 1970, ao qual se sucede uma diminuição das concentrações nas décadas posteriores. Este comportamento reflete o crescimento da época industrial, e posteriormente a implementação de leis ambientais, tais como a proibição de

chumbo como aditivo na gasolina. Contudo, na proximidade de fontes diretas de contaminação, a variação histórica das concentrações de metais pode ser muito diferente, refletindo a influência local das fontes de poluição (Moreira, 2015).

A avaliação da contribuição antropogênica de elementos químicos para o sedimento é dificultada pelo fato de as concentrações de *background* dependerem de diversos fatores como o diâmetro dos grãos dos sedimentos e a capacidade de adsorção e substâncias presentes no meio ambiente, que ao variarem em profundidade conduzem a uma variação dos valores de *background* (Fukue et al., 2006).

Devido esta variação, a investigação de sedimentos profundos, teoricamente não afetados pela atividade antrópica, para estimar valores de *background*, tem sido criticado na comunidade científica, uma vez que o enriquecimento/empobrecimento dos sedimentos em determinados elementos pode ser o reflexo das suas propriedades naturais (presença de matéria orgânica ou de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) e não de variações temporais da concentração desses elementos (Moreira, 2015). Devido a isso, a determinação dos valores de *background* através do método direto, requer um conhecimento do comportamento geoquímico dos elementos em estudo e sobre as condições ambientais prevaletentes, incluindo a compreensão das condições sedimentológicas e paleoambientais, minimizando possíveis erros de interpretação (Galuska, 2006; Moreira, 2015).

Os métodos indiretos (ou estatísticos) usam técnicas gráficas ou computacionais para eliminar os valores anômalos (*outliers*) da distribuição dos dados da análise química, que corresponderão a concentrações elementares influenciadas por fatores antrópicos. De acordo com diversos autores, uma abordagem estatística é vantajosa devido apresentar uma metodologia objetiva, robusta e confiável para se obter valores de *background*, permitindo a determinação imediata e precisa do limite acima do qual se inicia a anomalia antrópica. Existe uma ampla escolha de técnicas estatísticas passíveis de serem aplicadas, tais como o método Lepeltier, o “teste de valores anômalos- $4\sigma$ ”; a “técnica iterativa- $2\sigma$ ”, box-plots, a “função distribuição calculada”, a técnica de regressão e a curva de frequência relativa acumulada (Moreira, 2015). Todavia, durante o processamento dos dados para definição de valores de *background*, estes métodos não são sensíveis aos processos naturais que governam a distribuição dos elementos em matrizes ambientais, e não consideram a incerteza associada às etapas de tratamento da amostra, incluindo a amostragem, preparação e análise química em laboratório (Galuska, 2006; Moreira, 2015).

Uma outra abordagem seria a combinação dos dois métodos supracitados, numa metodologia integrada, o que significa que as amostras não contaminadas, interpretadas pelos



menores valores encontrados ao longo do testemunho são sujeitas a cálculos estatísticos para remover determinadas anomalias, tendo como vantagem o fato de não existir a necessidade de um processamento de dados substancial, uma vez que um conjunto de valores ao longo do testemunho não deverão apresentar um grande número de resultados anormais e consequentemente expressam a variabilidade geoquímica natural (sem influência antrópica).

#### 2.4 Trabalhos semelhantes no Brasil e no Mundo

Faz-se necessário a comparação dos valores obtidos na região pesquisada com outros trabalhos que usaram a mesma metodologia em estuários no Brasil e no mundo, onde foram utilizados métodos de extração química e leitura semelhantes, bem como a fração granulométrica similar para que se possa, além de estimar o quão o ambiente se encontra afetado ou minimamente atingindo por ações antropogênicas ou geogênicas, entender as causas e processos que governam a diferenciação de espécies químicas. Os dados estão sumarizados na Tabela 2.2.

Birch & Taylor (1999) avaliaram 1700 amostras de sedimento de fundo no estuário de Port Jackson na Austrália, considerando apenas a fração lamosa, porém em dois sistemas deposicionais distintos (fluvial e estuarino). Também foram coletados testemunhos ao longo do estuário com vistas a estabelecer o *background* da região. Foram estudados um conjunto de oito elementos extraídos por digestão parcial (água régia). No geral, os autores identificaram altas concentrações de Cu, Pb e Zn para grande parte do estuário e atribuiu essas concentrações a fatores antropogênicos. Os valores mínimos e máximos das concentrações dos elementos químicos para este estuário são apresentados na Tabela 2.2.

Abrahim & Parker (2007) analisaram oito testemunhos ao longo do estuário de Tamaki, na Nova Zelândia. Além de estimar, através da linha base de cada testemunho, o *background* da região, os autores utilizaram o Fator de Enriquecimento, Igeo, Grau de Contaminação e comparações com a Média Mundial dos Folhelhos e da Crosta para estimar o enriquecimento de elementos químicos ao longo dos testemunhos. Eles descrevem que quanto ao Igeo, muitos dos testemunhos analisados no estuário de Tamaki vão de não contaminados a moderadamente contaminados. Descrevem também que existe um enriquecimento de até quatro vezes nas frações mais finas, principalmente nos topos dos testemunhos, quando se utiliza o Fator de Enriquecimento e por fim, quando aplicam o cálculo para o Grau de Contaminação, verifica-se que existe concentrações elevadas para cádmio, que varia de grau moderado a alto. Na Tabela 2.2 encontra-se a média das três maiores concentrações, que serão



definidos como valores máximos encontrados, e a média das cinco menores concentrações, que serão definidos como valores mínimos para os testemunhos no estuário de Tamaki.

Santos Costa (2006) estudou o comportamento de 18 elementos químicos ao longo de seis seções transversais, da montante para a jusante, no estuário Aratuá, no litoral setentrional do estado do Rio Grande do Norte. O autor identificou que a maioria dos elementos tinha coeficiente de variação baixo indicando uma distribuição relativamente homogênea (uniforme) naqueles sedimentos. Foi observado que a proporção das frações granulométricas silte-argila foi o principal fator que governou a distribuição dos elementos, de tal forma que a maioria dos elementos ocorria nos setores onde a fração é mais fina, entretanto, observou-se uma heterogeneidade à medida que se aproximava da foz do estuário e consequentemente da região mais urbanizada, o que poderia indicar que fatores antropogênicos estariam afetando essa heterogeneidade. De um modo geral, utilizando-se de técnicas estatísticas, comparações com a média mundial dos folhelhos e calculando-se o Igeo, o autor classificou o estuário Aratuá como minimamente impactado por ações antrópicas. A Tabela 2.2 apresenta os resultados mínimos e máximos encontrados por este autor, para cada elemento discutido nesta pesquisa.

Correa (2008) estudou o comportamento de 12 elementos químicos no estuário do rio Potengi na fração menor que 0,063 mm e avaliou os resultados com base na toxicologia em relação aos valores de referência mundial e comparou com trabalhos semelhantes. Identificou que havia contribuição geogênica e antropogênica, sendo que as maiores concentrações estavam associadas as regiões portuárias do estuário. Quando comparou seus resultados com os de outros trabalhos, verificou que a maioria dos elementos analisados estavam em valores preocupantes, com exceção de Cd. Os dados de Correa (2008) estão elencados na Tabela 2.2.

Mendes (2015) através da análise de 68 amostras de sedimento de fundo, juntamente com quatro testemunhos, determinou o *background* geoquímico para sedimentos das áreas estuarinas no estado do Pernambuco com base no percentil 75 do universo amostral. Foram avaliados quatro estuários, seguindo critérios rigorosos estabelecidos de áreas ambientalmente não impactadas. O *background* obtido se mostrou mais restritivo, quando comparado com órgãos regulamentadores locais (Resolução CONAMA nº 454/2012) e inferiu que o substrato geológico da região afeta as concentrações dos elementos analisados. O autor comparou os resultados com a variação sazonal e identificou que não ocorreu mudanças significativas nas concentrações dos elementos, sendo possível estabelecer o *background* da região para 19 elementos químicos utilizando esses dois períodos. Os dados estão apresentados na Tabela 2.2.

As pesquisas acima mencionadas estão atreladas a diversos fatores que influenciaram na distribuição dos elementos-traços, dentre eles, o mais importante corresponde ao controle granulométrico que influenciou diretamente na distribuição dos elementos químicos estudados. As frações mais finas tenderam a aumentar as concentrações desses elementos, independentemente da variação do tipo de rocha fonte, tipo de estuário, variação de sazonalidade, etc.

Tabela 2.2 – Concentrações dos elementos químicos investigados em sedimentos estuarinos no presente estudo, juntamente com valores de outras pesquisas realizadas no Brasil e no Mundo (valores em  $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

<i>Elementos Químicos</i>	<i>Estuário de Port Jackson (Austrália)<sup>1</sup></i>	<i>Estuário Aratuá (RN)<sup>2</sup></i>	<i>Estuário de Tamaki (Nova Zelândia)<sup>3</sup></i>	<i>Estuário do Rio Potengi (RN)<sup>4</sup></i>	<i>Background dos estuários de Pernambuco (Brasil)<sup>5</sup></i>
<i>Al</i>	–	28600-70400	–	3600-39500	10000-43000 26000*
<i>As</i>	–	6-21	–	0,25-10	1,6-28,4 14,25*
<i>Ba</i>	–	410-718	–	23-206	22,4-387,6 107,4*
<i>Co</i>	2,2-54	1,9-6,7	–	1,3-27,9	1,3-15 7,0*
<i>Cr</i>	–	32,3-80,2	–	22-200	15,4-73,2 40,15*
<i>Cu</i>	9,3-1053	4,4-13,1	13,2-34,5	2,10-62,3	4,0-34,4 15,72*
<i>Fe</i>	5000-106000	13700-33500	25100-28000	8000-55000	20000-92000 53000*
<i>Mg</i>	–	5400-13300	–	–	–
<i>Mn</i>	26,6-578	199-490	–	–	30,4-1551,1 292,85*
<i>Ni</i>	5,0-245	6,4-23,4	–	3,5-78,8	2,4-25,9 11,85*
<i>Pb</i>	37,9-3604	18,8-26,8	22,4-73,3	5,9-32,21	8,4-26,3 18,05*
<i>Sr</i>	–	–	–	–	25,4-455,0 70,55*
<i>Zn</i>	108-7622	21-59	72,5-207,2	9,0-147,1	9,0-73,8 40,0*

<sup>1</sup> Birth & Taylor (1999): fração granulométrica < 63 $\mu\text{m}$  e método de digestão parcial (água régia –  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ).

<sup>2</sup> Santos Costa (2006): fração granulométrica < 63 $\mu\text{m}$  e método de digestão parcial (água régia –  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ).

<sup>3</sup> Abraham & Parker (2007): fração granulométrica < 63 $\mu\text{m}$  e método de digestão parcial (ácido nítrico –  $\text{HNO}_3$ ).

<sup>4</sup> Correa (2008): fração granulométrica < 63 $\mu\text{m}$  e método de digestão parcial (água régia –  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ).

<sup>5</sup> Mendes (2015): fração granulométrica < 63 $\mu\text{m}$  e método de digestão parcial (3051a – ácido nítrico –  $\text{HNO}_3$ ).

\*Background



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os diversos procedimentos utilizados para a realização deste trabalho serão descritos neste capítulo, incluindo todos os levantamentos preliminares para confecção desta dissertação, o procedimento de amostragem em campo, ilustrando algumas das etapas e os materiais utilizados, como também o acondicionamento e tratamento das amostras em laboratório para uma posterior análise, sendo ela granulométrica, carbonática, matéria orgânica e geoquímica. O fluxograma abaixo (Figura 3.1) mostra a sequência dos principais procedimentos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

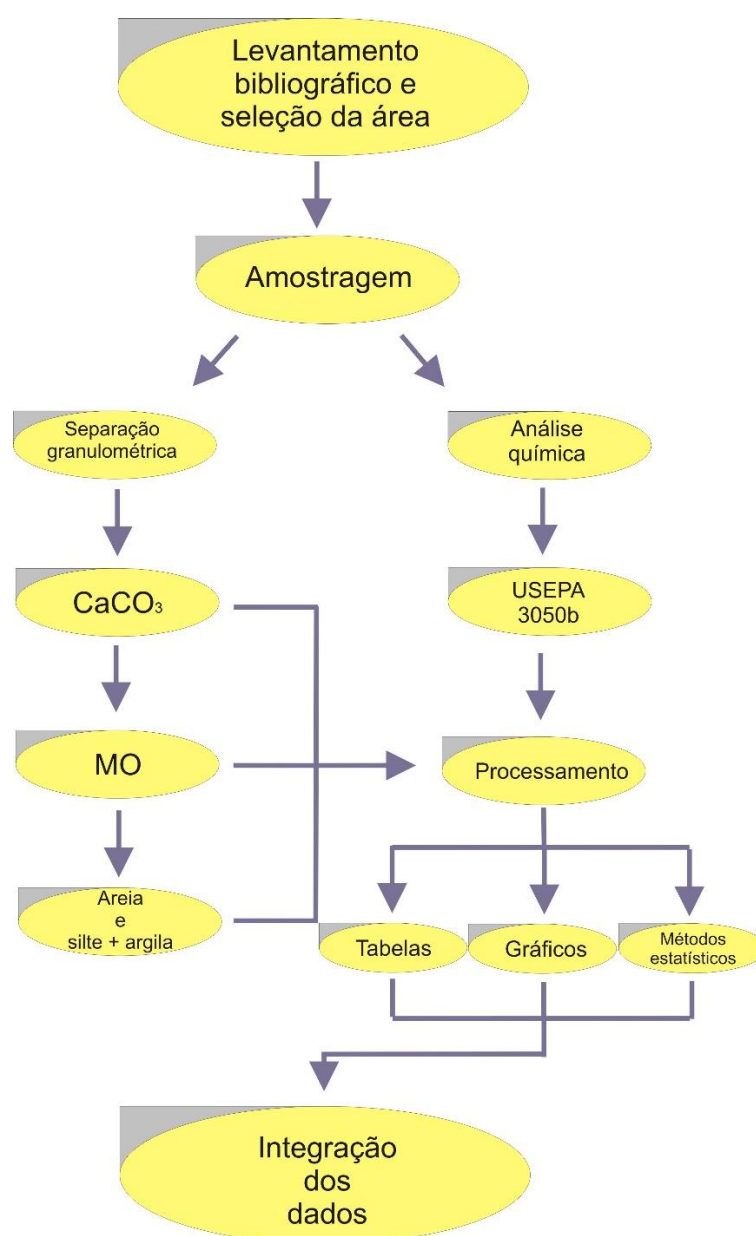


Figura 3.1 – Fluxograma apresentando a sequência dos principais procedimentos utilizados para a realização deste trabalho.

### 3.1 Pesquisa bibliográfica e seleção da área

Pesquisas relacionadas ao estuário do rio Potengi e adjacências no que diz respeito aos aspectos fisiográficos e geologia da área foram realizadas. Diversos trabalhos foram consultados na literatura como monografias, dissertações, teses, páginas eletrônicas, relatórios, artigos científicos e livros, bem como mapas existentes do estuário do Rio Potengi, incluindo cartas batimétricas e imagens de satélite. Concomitantemente, outra pesquisa bibliográfica foi realizada em busca de trabalhos semelhantes em estuários realizados no Brasil e em outras partes do mundo para determinar os melhores métodos a serem seguidos para análise geoquímica dos sedimentos dos testemunhos (Birch & Taylor, 1999; Abrahim & Parker, 2007; Correa, 2008; Moreira, 2015) envolvendo uma varredura dos principais métodos de análises estatísticas (Matschullat et al., 2000; Nakić et al., 2007), busca dos principais indicadores de poluição atualmente usados na comunidade científica, consulta às principais agências que regulam os limites toxicológicos ambientalmente preocupantes (National Oceanic & Atmospheric Administration – NOAA), na qual todos esses dados serviram de comparação para interpretação dos resultados. Todo esse levantamento foi realizado no decorrer da pesquisa.

Os locais de coleta dos testemunhos foram selecionados utilizando os mesmos critérios de estudos semelhantes em estuários (Karbassi & Amirnezhad, 2004; Anitha & Kumar, 2014; Muralidharan & Ramasamy, 2014), onde foi definido um testemunho na montante, outro no meio e um na jusante do estuário. Especificamente, deu-se prioridade a área de manguezais às margens do estuário, por se tratar de um ambiente de sedimentação lenta e de baixa energia o que favorece a acumulação contínua dos sedimentos e a fixação dos elementos traço, objeto deste estudo. Ainda, foram selecionadas áreas potencialmente afetadas por impactos oriundos da urbanização, nas margens do estuário.

A carta batimétrica do estuário do Potengi, desenvolvida pelo IDEMA (2004) apud Correa (2008), como também imagens de satélites do Google Earth foram utilizadas para ajudar na navegação e acesso às áreas de locação dos testemunhos (Figura 3.2).

Os materiais necessários para o trabalho de campo foram: um testemunhador *Vibra Core*, tubos de PVC de 75 mm de diâmetro, GPS, etc, sendo alguns deles disponibilizados pelo Grupo de Pesquisa em Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental – GGEMMA do Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica - PPGG e pelo Laboratório de Geoquímica Ambiental - LGA do Departamento de Geologia.

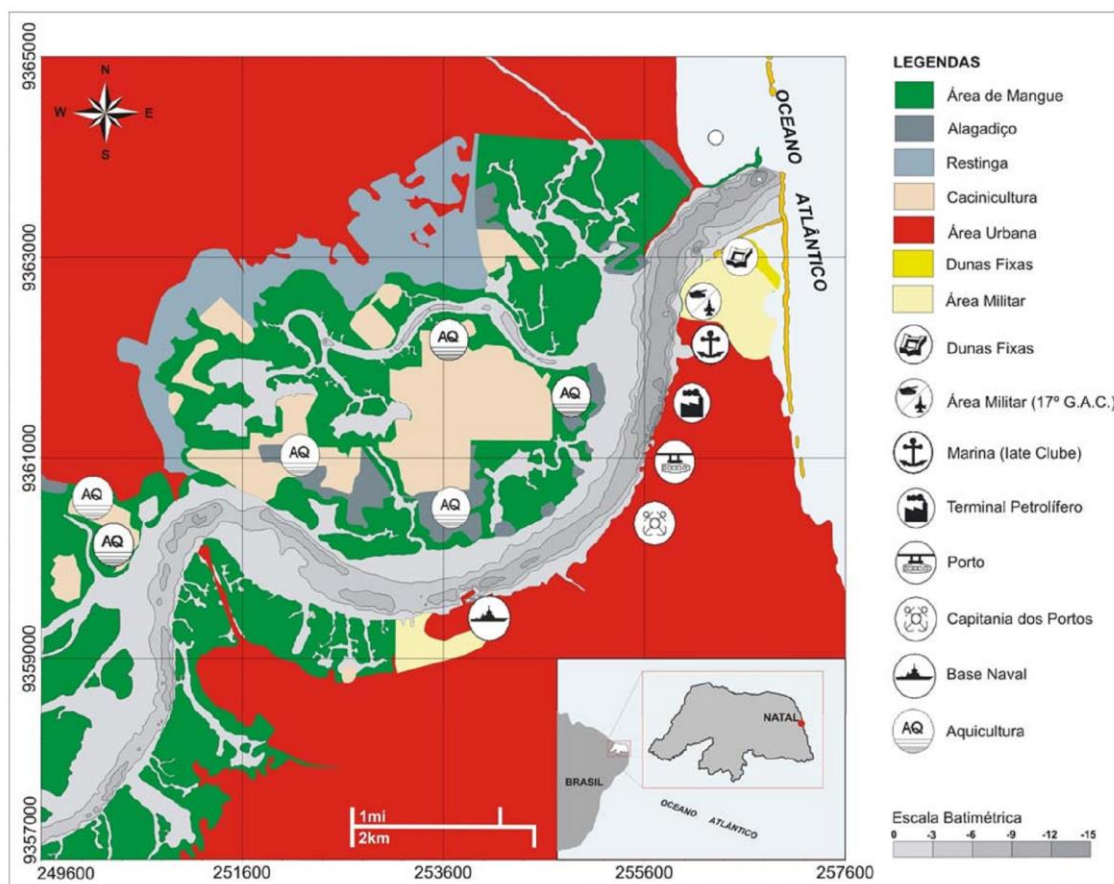


Figura 3.2 – Mapa batimétrico do estuário do rio Potengi (IDEMA, 2004 *apud* Correa, 2008).

### 3.2 Amostragem

A campanha de coleta dos testemunhos no estuário do rio Potengi ocorreu no dia 19 de abril de 2017, sendo utilizada embarcação de pequeno porte (Figura 3.3 a) para facilitar o acesso às regiões das margens do canal dominadas por mangues. Foram coletados três testemunhos ao longo do estuário, distando aproximadamente sete quilômetros de espaçamento, sendo denominados CPOT A (à montante), CPOT B (região intermediária) e CPOT C (à jusante) (Figura 1.2), atingindo profundidades de 185 cm, 140 cm e 120 cm, respectivamente.

A coleta foi realizada através de um cano PVC com diâmetro de 75 mm, previamente lavado com água tridestilada e identificado (topo e base). O cano de PVC é introduzido na posição vertical, e através do *Vibra Corer*, é feita a coleta da seção vertical de subsuperfície (Figura 3.3 b). Os testemunhadores *Vibra Corer* baseiam-se no princípio da liquefação do sedimento pela vibração. O sistema de testemunhagem é composto de um motor a gasolina, ligado a um cabo coaxial com eixo excêntrico na ponta, onde a parte vibrante deve ser firmemente fixada, por meio de presilha, ao cano de PVC. Ao vibrar, o tubo liquefaz o



sedimento a sua volta, permitindo que ele penetre no sedimento. Este método é mais indicado para sedimentos lamosos e inconsolidados, fazendo com que a região de mangues seja o local mais apropriado para sua aplicação (Mahiques, Tolentino & Vilalta, 1989; Martin, Flexor & Suguio, 1995). A retirada do tubo é feita com auxílio de um tripé de ferro e uma talha que possui uma corrente e um gancho, que é colocado na alça (Figura 3.3 c). Desta forma, o tubo é içado até sua retirada total (Figura 3.3 d). Na maioria das situações, é necessário complementar o espaço entre o topo do testemunho e o final do tubo de PVC com água do próprio estuário, criando uma espécie de vácuo quando o tubo é fechado, diminuindo com isso a perturbação do sedimento durante o transporte até o laboratório.



Figura 3.3 – (a) Embarcação utilizada para campanha de amostragem no estuário do Rio Potengi; (b) Procedimento de amostragem vertical de testemunho utilizando o *vibra corer*; (c) Procedimento de retirada do testemunho utilizando tripé e talha e (d) Lançamento e retirada total do testemunho (Foto: Santos Costa, abril/2017).

### 3.3 Procedimento laboratorial

Os testemunhos coletados foram acondicionados no laboratório na posição vertical para evitar perturbação dos estratos sedimentares e comprometer as análises. Os tubos de PVC previamente identificados em lados opostos por uma linha paralela ao seu eixo foram cortados com o auxílio de uma serra elétrica portátil, limitando o alcance da serra a espessura do tubo de PVC para a serra não tocar no sedimento dentro do cano e não haver contaminação.

Após aberto, foi feita uma observação e descrição macroscópica e todo o testemunho foi fotografado. Em seguida, o testemunho foi seccionado em sub-amostras de cinco em cinco centímetros, utilizando-se espátula de plástico, previamente lavada com água tridestilada (Figura 3.4 a). A cada sub-amostragem, todo o material de coleta era lavado para evitar contaminação.

Posteriormente, foram acondicionadas em recipientes de alumínio e secadas em estufas, por no mínimo 48 horas, com temperatura de até 40° C (Figura 3.4 b) para evitar a decomposição das argilas sensíveis a altas temperaturas, evitando assim a destruição da matéria orgânica e/ou endurecimento do material argiloso.

Depois de secas, as amostras foram desagregadas, quando necessário, num almofariz de porcelana e pistilo de madeira (Figura 3.4 c), de modo a evitar ou mesmo impedir a moagem do material em paralelo com a desagregação (destorroamento) e peneiradas em peneiras com aro inoxidável e tela de nylon, utilizando-se o agitador de peneiras “*Rot-up*” para separar a fração maior que dois milímetros em relação a menor que dois milímetros (Figura 3.4 d). Por se tratar de material muito fino, na maior parte, não ocorreu retenção de sedimentos na peneira de dois milímetros. Em seguida, foram homogeneizadas e quarteadas para uma maior representatividade dos sedimentos e retiradas porções específicas e pesadas em balança de precisão de até três casas decimais para a realização das diferentes análises. Todo esse procedimento foi realizado no Laboratório de Geoquímica Ambiental da UFRN.





Figura 3.4 – (a) Detalhe da sub-amostragem do testemunho a cada cinco centímetros; (b) Estufa utilizada para secagem das amostras; (c) Almofariz de porcelana e pistilo de madeira e (d) Agitador de peneiras “Rot-up” (Foto: Santos Costa, abril/2017).

### 3.3.1 Quantificação de carbonato, matéria orgânica e caracterização granulométrica

Foram quantificados os teores de matéria orgânica e carbonato de cálcio no total de 89 amostras, sendo 37 para o CPOT A, 28 para o CPOT B e 24 para o CPOT C. Também foram quantificadas as proporções das frações silte-argila e areia para um conjunto de 34 amostras remanescentes, distribuídas em 12 amostras para o CPOT A, 10 para o CPOT B e 12 para o CPOT C.

As amostras destinadas a análise granulométrica, quantificação de carbonato e matéria orgânica foram lavadas por diversas vezes para eliminação dos sais existentes e evitar leituras não reais nestas análises.

Uma porção conhecida de cada amostra foi colocada em béquer, devidamente identificado e atacada com ácido clorídrico (HCl / 10%) para reagir com o carbonato existente nas amostras e dissolver o mesmo, sendo constantemente observado qualquer reação química entre o sedimento e o líquido, identificado sob a forma de espuma.

O pH ácido promove a dissolução do carbonato de cálcio, segundo a equação reacional:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . O ataque em geral apresentou duração média de 48 horas. Após a eliminação completa do carbonato, as amostras foram lavadas com água tridestilada e filtradas em papel de filtro de 45 micrômetros (Figura 3.5 a). Ao final foram realizados testes com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) para averiguar a eliminação total do ácido clorídrico.

O nitrato de prata reage com o ácido clorídrico (HCl) gerando a precipitação de um sólido de cor branca (Figura 3.5 b), identificado como cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) juntamente com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), como mostrado na equação reacional:  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ . Caso ocorra essa reação, implica que ainda existe ácido clorídrico na amostra e ela precisa ser lavada novamente.

Em seguida as amostras foram secas em estufa até 50° C. Posteriormente cada amostra foi pesada em balança digital analítica, modelo Tecnal B-TEC- 210A, com precisão de até quatro casas decimais (Figura 3.5 c). O valor do teor de carbonato foi obtido pela diferença do peso inicial e do peso final de cada amostra.

Nesta etapa as amostras foram tratadas no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geologia da UFRN.

A quantificação da matéria orgânica foi obtida com a amostra que passou pelo procedimento de eliminação de  $\text{CaCO}_3$  supracitado. Uma porção conhecida foi inicialmente pesada, com balança de precisão de até quatro casas decimais, e colocadas em cadinhos de porcelanas, sendo levadas até a estufa com temperatura atingindo 100° C para eliminar toda umidade residual existente na amostra. Após um período de 24 horas, as amostras foram novamente pesadas e levadas para o forno elétrico do tipo mufla, equipamento este da marca Fornitec, 20 amperes, 4,4kw, 220V que atinge temperaturas de 100° C a 1.200° C (Figura 3.5 d). Após um período de cinco horas a temperatura de 600° C, as amostras eram retiradas e colocadas em dessecadores para esfriamento. Posteriormente eram novamente pesadas e a quantificação da matéria orgânica foi obtida através da diferença do peso inicial e do peso final de cada amostra.

Para análise granulométrica, foi usada outra metodologia para a eliminação da matéria orgânica, tendo em vista que o forno elétrico do tipo mufla, por atingir altas temperaturas

tende a compactar o material mais fino (argilas), tornando-as impossibilitadas de desagregarem. Diante disto, as amostras livres de  $\text{CaCO}_3$  foram colocadas em béqueres identificados e atacada com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) diluído em água destilada (100ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  para 900ml de água destilada) para eliminar a matéria orgânica existente (Figura 3.5 e). Após cessar a reação com o peróxido de hidrogênio, em média 2 a 3 dias, tendo em alguns casos levado uma semana, as amostras foram novamente lavadas, secas em estufas com até  $40^\circ \text{C}$  e acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados para posterior análise granulométrica.

Este procedimento de ataque com peróxido de hidrogênio também foi aplicado em um conjunto de seis amostras, que foram escolhidas aleatoriamente e que já haviam passado pelo processo de queima da matéria orgânica utilizando a mufla, visando testar a capacidade e confiabilidade deste equipamento em relação à eliminação completa destes compostos. Verificou-se que não ocorreu reação com peróxido de hidrogênio e consequentemente não houve variação de diferença de pesos (porção inicial medida e porção final), comprovando que o equipamento do tipo mufla tem eficiência na eliminação da matéria orgânica.

Todo o procedimento de quantificação e eliminação da matéria orgânica foi realizado no Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Para caracterização granulométrica, foi realizado o peneiramento por via úmida, onde inicialmente uma porção conhecida foi pesada em balança digital com precisão de até quatro casas decimais. Esta porção foi colocada em peneiras com malha de  $62 \mu\text{m}$  e realizado o peneiramento por via úmida (Figura 3.5 f). Esta técnica consiste na retenção de sedimentos, onde o fluxo contínuo de água separa os sedimentos nas frações da peneira, que neste caso correspondia a fração acima de silte e argila. A proporção retida na peneira de  $62 \mu\text{m}$  (fração areia) era descartada e o sedimento passante (silte e argila) era novamente lavado, seco e posteriormente pesado. A diferença de peso era então calculada e quantificada as proporções de silte mais argila de cada amostra.

A técnica de peneiramento por via úmida, neste caso é a mais indicada, pois as amostras argilosas quando desagregadas no almofariz, não se obtinha o total destorroamento. Diante disto, o processo de passagem da água pelas peneiras fazia com que esse material agregado se dissolvesse e otimizasse o processo de peneiramento.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geologia da UFRN.

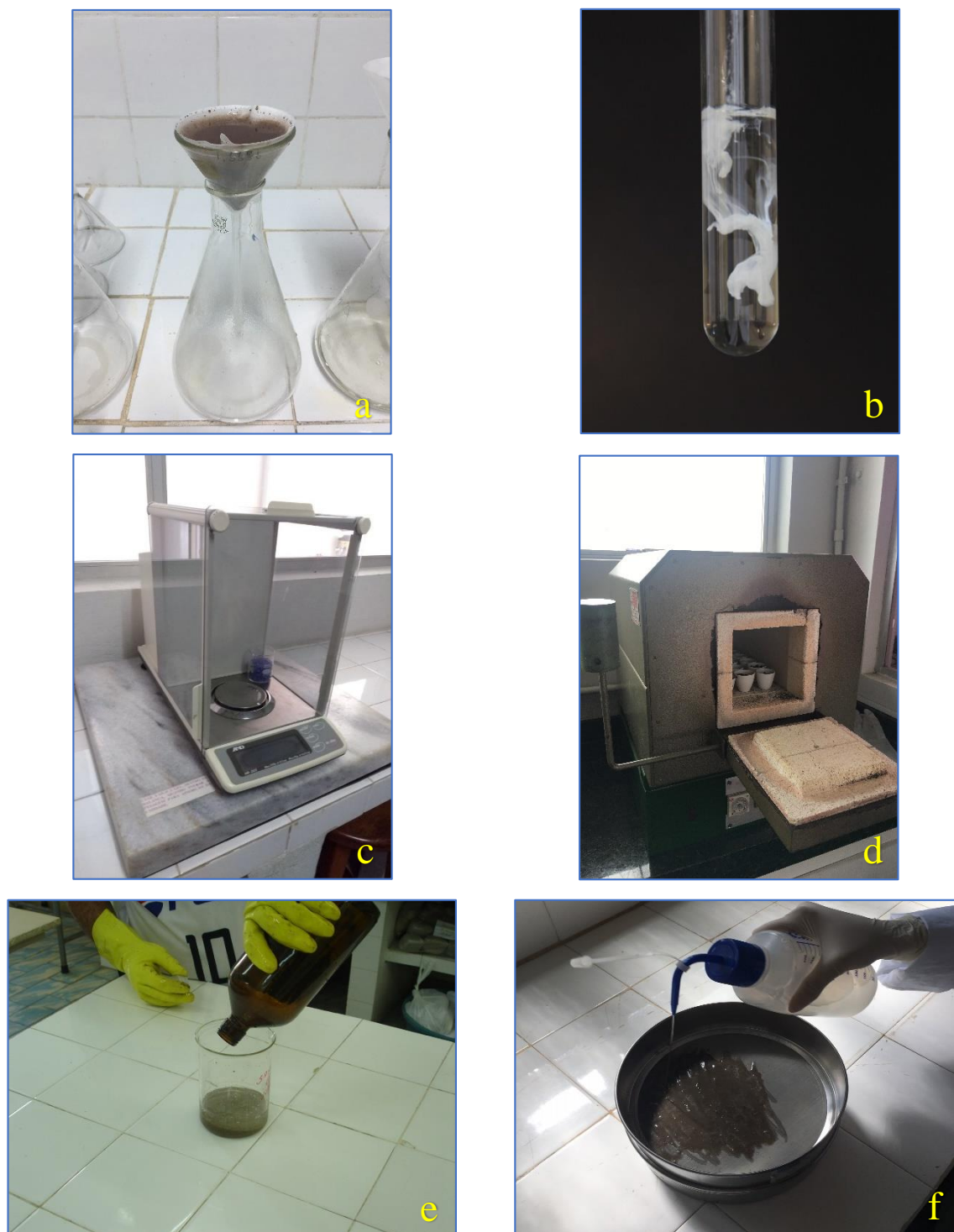


Figura 3.5 – (a) Detalhe da lavagem das amostras para retirada do HCl; (b) Reação de  $\text{HNO}_3$  com HCl, gerando substância branca denominada cloreto de prata; (c). Balança digital analítica com precisão de até quatro casas decimais; (d) Forno elétrico do tipo mufla utilizado para eliminar a matéria orgânica; (e) Detalhe do ataque com peróxido de hidrogênio para eliminação da matéria orgânica e (f) Detalhe do procedimento de peneiramento por via úmida (Foto: Santos Costa, junho/2017).

### 3.3.2 Geoquímica

Para as análises geoquímicas, as amostras passaram por um procedimento de preparação ligeiramente diferente da metodologia anteriormente citada. Foram realizadas 35 análises geoquímicas na fração menor que dois milímetros nas sub-amostras destes testemunhos, sendo dez análises para o CPOT A, nove para o CPOT B e oito para o CPOT C. Também foi realizada uma duplicata, escolhida aleatoriamente, para cada testemunho e duas análises da fração menor que 0,063 mm, escolhidas aleatoriamente, para os testemunhos CPOT A e CPOT B e uma análise nesta fração para o CPOT C, pois nesta última não se obteve material suficiente abaixo de 0,063 mm para análise.

Todo o tratamento ocorreu no Laboratório de Geoquímica Ambiental da UFRN, seguindo as melhores práticas para evitar contaminação. Depois de o testemunho ter sido seccionado em sub-amostras a cada cinco centímetros, como citado anteriormente, as amostras foram secas em estufa com temperatura de até 40° C para evitar o escape de elementos que possuem o potencial de volatilização a partir dessa temperatura (Pb, por exemplo).

Posteriormente, uma porção de cada amostra foi acondicionada em recipiente de polietileno, com diâmetro e comprimento de cinco centímetros, esterilizados em laboratório comercial e enviados para um laboratório no Brasil (ALS Corplab Serviços Analíticos Ambientais).

No laboratório, os elementos foram analisados em espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma (ICP-OES), marca Varian, modelo 730-ES, utilizando nebulização pneumática em um nebulizador com câmara ciclônica, marca Varian. Para isso, foi utilizado o método de dosagem USEPA 6010C – 2007. A técnica de ICP OES apresenta como principais características o baixo nível de radiação de fundo (background), bons limites de detecção para cerca de 70 elementos, ampla faixa de calibração além de ser uma técnica multielementar (Amorim, 2012).

Para extração dos elementos, foi utilizado o método USEPA 3050B, no qual utiliza aproximadamente 1 g de material que foi digerido por 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em bloco digestor aberto por 10 minutos a 95±5°C. As amostras foram resfriadas e após a adição de mais 5 mL de HNO<sub>3</sub>, novamente levadas ao bloco digestor para aquecimento a 95±5°C por mais 2 horas. Em seguida, foram resfriadas novamente e adicionou-se 2 mL de água destilada e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%. A seguir, foram novamente conduzidas ao bloco digestor por mais 2



horas a  $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Por fim, as amostras foram resfriadas e receberam 5 mL de HCl e 10 mL de água destilada e foram aquecidas por 5 minutos a  $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Esse procedimento de ataque químico é considerado de "ataque parcial", sendo capaz de solubilizar a maioria dos elementos químicos presentes em grande parte de suas formas de ocorrência nas amostras que poderiam se tornar "ambientalmente disponíveis", indo desde as fases fracamente ligadas (adsorvidas) ou facilmente solubilizáveis até as fases quimicamente mais resistentes. O método combina o uso de dois ácidos fortes, o ácido nítrico e o ácido clorídrico, além de um poderoso oxidante, o peróxido de hidrogênio. O uso do ácido nítrico também garante que não haverá formação de sais insolúveis durante e após o processo de digestão, o que nem sempre acontece com os ácidos clorídrico e sulfúrico (Kebbekus, 2003).

Foram analisados os elementos Alumínio (Al), Arsênio (As), Bário (Ba), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Estrôncio (Sr) e Zinco (Zn). Tais elementos foram selecionados por fornecerem informações sobre a natureza geoquímica dos sedimentos analisados e/ou por se tratarem de elementos toxicologicamente preocupantes (Manahan, 1994).

### 3.4 – Análise e integração dos dados

Os dados foram analisados utilizando o software Excel. Foram inicialmente organizados em planilhas, sendo posteriormente confeccionados gráficos e diagramas de dispersão que ajudaram na interpretação dos resultados. O conjunto de 13 elementos-traços foram avaliados e aplicados métodos estatísticos, como o Coeficiente de Variação, que ajudaram no entendimento dos fatores que controlam a distribuição dos elementos químicos presentes nos testemunhos estudados, incluindo a análise de classes granulométricas distintas.

Os dados foram comparados com valores de referência definidos na literatura para averiguar a qualidade dos sedimentos quanto à toxicidade e aplicando metodologias específicas foi estimando o background da região de estudo. Os resultados obtidos também foram comparados com trabalhos semelhantes em estuários no Brasil e no mundo.

# Submissão de Artigo

Manuscrito submetido à avaliação do Comitê Editorial da Revista Química Nova. Todos os direitos autorais transferidos para a Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

## COMPORTAMENTO E RISCOS DE ELEMENTOS-TRAÇOS EM SEDIMENTOS DE MANGUE DO ESTUÁRIO DO RIO POTENGI (NE-BRASIL)

**Samir dos Santos Costa<sup>a</sup>, Moab Praxedes Gomes<sup>a,b</sup> e Germano Melo Junior<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, 59078-970, Natal – RN, Brasil

<sup>b</sup> Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, 59078-970, Natal – RN, Brasil

-----*marque uma alternativa, não apague o texto em azul*-----

--

☒ (x) Manuscrito com material suplementar

☐ ( ) Manuscrito sem material suplementar

-----

----

\*e-mail: samirscosta@yahoo.com.br

## TRACE METAL BEHAVIOR AND THREATS IN MANGROVE SEDIMENTS OF THE POTENGI-RIVER ESTUARY (NE-BRAZIL)

This study investigates the variability of chemical elements in three cores along the Potengi River-Estuary, including the possible contribution of anthropogenic sources. The concentration of 13 trace elements (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr and Zn) were determined by methods of acid digestion of sediments (USEPA 3050B) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (USEPA 6010C). The geochemical background of the estuarine region was established compared with other estuaries that used comparable methodologies in Brazil and in the World. The data compared to toxicological limits established by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) in order to diagnose the sediment quality and the risk to the biota. Three elements (Cr, Ni, and Zn) revealed highest anthropogenic enrichment and overcome the contamination thresholds, mainly the Cr element in the middle estuary, where occur industrial effluents and discharges sanitary waste without previous treatment on wastewaters.

**Keywords:** Trace Elements, background, Potengi river estuary.



## INTRODUÇÃO

Nas regiões estuarinas a abundância, distribuição e especiação de elementos químicos (metais e não metais) nos sedimentos podem ser afetadas por processos hidrodinâmicos, relacionados às variações regime de chuvas, fluxos dos rios, influência das correntes de marés, litologia, topografia e vegetação, bem como pela atividade antrópica.<sup>1</sup> Quando a água fluvial se mistura com águas salinas, ocorrem modificações físico-químicas as quais, associadas aos processos hidrodinâmicos, influenciam a partição dos elementos químicos entre a água e o material sólido, tanto aquele em suspensão quanto o sedimento de fundo. Sedimentos são geralmente compostos por fases sólidas de elementos majoritários, formadas por um substrato de minerais particulados, materiais precipitados e compostos hidrolisados.<sup>2</sup> Estes elementos podem estar presentes em altas concentrações, seja devido a processos geogênicos ou por ações antropogênicas, em ambos os casos em fenômenos de coprecipitação e adsorção no material particulado.<sup>2</sup>

Em ambientes preservados, os sedimentos consistem predominantemente de detritos orgânicos, coloides, células vivas (bactérias e algas) e sólidos inorgânicos, tais como: óxidos e hidróxidos de metais, carbonatos e argilas.<sup>2</sup> Sedimentos de fundo atuam consideravelmente no transporte e acumulação de contaminantes e frequentemente são utilizados na determinação de fontes e formas de dispersão em sistemas aquáticos.<sup>3,4</sup> A capacidade dos sedimentos em acumular substâncias é um dos mais importantes meios para análise na avaliação do nível de degradação dos ecossistemas aquáticos. Os sedimentos estão distribuídos ao longo dos sistemas de drenagens e resultam da interação dos processos físicos, químicos e biológicos. Esses processos, por sua vez, atuam sobre os diversos tipos de rocha e/ou seus produtos de intemperização *in situ*, localizados na bacia de drenagem.<sup>5</sup> Desta forma, as amostras de sedimento de rios, lagos, lagoas e estuários representam a integração de todos os processos que ocorrem no ecossistema aquático à montante e têm sido utilizadas para se investigar a poluição ambiental atribuída aos elementos-traço e/ou substâncias tóxicas orgânicas.<sup>6</sup>

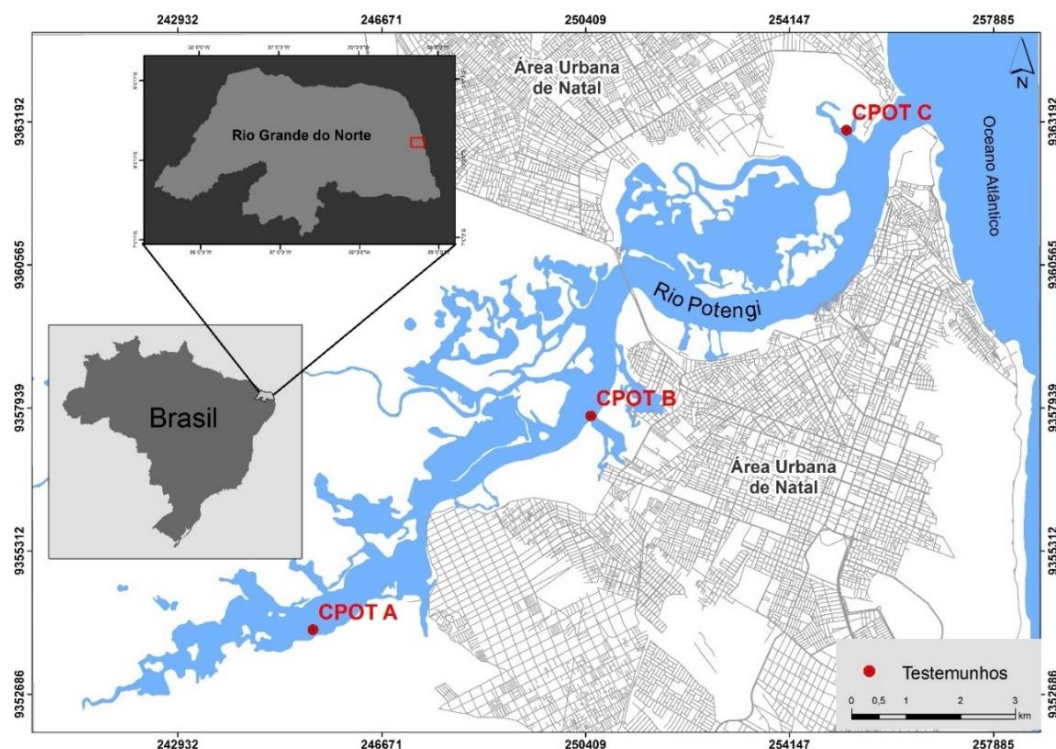
Os sedimentos de fundo em estuários representam o principal depósito para a acumulação, reprocessamento e transferência dos elementos-traço. Esses elementos, potencialmente disponíveis para a biota, podem ser liberados pela atividade microbiana e mudanças nos vários fatores físico-químicos que afetam o meio, incluindo pH, salinidade e condições de oxído-redução.<sup>7</sup> A troca de íons do sedimento com a coluna de água enriquece o sedimento na fração argila (< 4 µm). Nesta fração, os poluentes se agregam com maior facilidade por existir uma maior área superficial e por existirem diferentes grupos argilominerais com variadas

capacidades de troca iônica.<sup>8</sup> Nesse cenário, faz-se necessário investigar os processos de distribuição de elementos-traços em sedimentos estuarinos, atrelado ao diagnóstico geoquímico ambiental, em relação aos níveis toxicologicamente preocupantes, pois o comportamento e ecologia dos organismos de um habitat bentônico são afetados pela fixação de contaminantes nos sedimentos.<sup>9-11</sup>

O estuário do Rio Potengi (Figura 1), objeto desta pesquisa, encontra-se fortemente influenciado por interferências antrópicas, sejam elas a ocupação desordenada de suas margens pelas populações ribeirinhas, o surgimento em seu entorno de indústrias que atuam nos setores têxteis, de bebidas, de baterias, de confecções, de alimentos, de laticínios, de imunizadoras de tratamento de esgotos sanitários, de carcinicultura e salineira, as quais despejam seus resíduos urbanos e industriais no estuário.<sup>12</sup> Em 2007, um vazamento de efluentes altamente tóxicos causou a morte de mais de 40 toneladas de peixes e crustáceos no Rio Potengi.<sup>13</sup> Pesquisas realizadas em sedimentos de fundo identificaram poluição antropogênica por metais pesados para o estuário do Rio Potengi. Também foi identificado a presença de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos e estudos recentes comprovaram a presença de bioindicadores, do tipo *Ammonia tepida*, *Quinqueloculina patagonica* e *Q. miletti*, indicando sedimentos poluídos ou contaminados. Também foi diagnosticado a presença de metais pesados, com teores acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira na carne de caranguejos da espécie *Ucidescordatus*.<sup>14-17</sup> Entretanto, não existem estudos de análises geoquímicas utilizando testemunhos, os quais poderiam diagnosticar a qualidade ambiental dos sedimentos amostrados relacionado à história deposicional e fornecer uma melhor compreensão do comportamento geoquímico em amostras de subsuperfície.

A área de estudo encontra-se na região estuarina do Rio Potengi, circundada pela região metropolitana da cidade de Natal-RN (Figura 1). O Rio Potengi nasce no interior do estado em altitudes de 500 metros aproximadamente, sobre suítes intrusivas do meso/paleoproterozóico. Percorre aproximadamente 170 km, atravessando arenitos e conglomerados do cenozoico do Grupo Barreiras e alcança a região estuarina sobre sedimentos areno-argilosos do Holoceno.<sup>18</sup> O clima é tropical úmido, o qual exerceu influência na formação de tabuleiros costeiros.<sup>19</sup> As margens do estuário são delimitadas por terraços e aluviões recobertos por vegetação de mangue.<sup>20</sup> O regime de maré é semidiúrna de meso maré com máximo de 2,8 m, possuindo correntes com velocidades médias de  $1,0 \text{ m.s}^{-1}$ , responsáveis pelo transporte de sedimentos, erosão das margens e desembocadura e formação de dunas e barras ao longo do canal.<sup>21,22</sup> Reporta-se que a sedimentação do estuário ocorreu em taxas elevadas de 6,1 mm/ano associadas com a subida do nível do mar entre 8300 e 7000 anos antes do presente.<sup>23</sup>

Neste trabalho investigou-se os controles sobre a variabilidade de um conjunto de elementos químicos ao longo de três testemunhos coletados na região estuarina do Rio Potengi (montante, porção intermediária e jusante), incluindo uma avaliação sobre aporte de cargas antropogênicas e estimativa de valores de *background* no estuário. Foi feito também o diagnóstico de qualidade dos sedimentos amostrados, no que diz respeito à toxicidade para organismos aquáticos e bentônicos com relação aos limites toxicológicos definidos pela *National Oceanic & Atmospheric Administration* – NOAA. Foram avaliados 13 elementos químicos (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn), os quais fornecem informações sobre a natureza geoquímica do suporte mineralógico dos sedimentos e também por se tratar de elementos toxicologicamente preocupantes.<sup>24</sup> Os níveis de toxicidade encontrados no estuário do Rio Potengi foram comparados com a concentração geoquímica em diferentes estuários estudados sob a mesma metodologia.



**Figura 1.** Mapa de localização da área de estudo e pontos de amostragens.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Procedimentos de amostragem

A campanha de coleta dos testemunhos no estuário do Rio Potengi ocorreu em abril de 2017, sendo utilizada embarcação de pequeno porte para facilitar o acesso às regiões das

margens do canal, dominadas por mangues. Foram coletados três testemunhos ao longo do estuário (Figura 1), distando aproximadamente sete quilômetros de espaçamento, sendo denominados CPOT A (à montante), CPOT B (região intermediária) e CPOT C (à jusante) (Figura 1). A coleta foi realizada utilizando um tubo de PVC com diâmetro de 75 mm, previamente lavado com água tridestilada e identificado (topo e base). Foi utilizado um testemunhador por vibração (*vibra corer*) para recuperação dos testemunhos. Este método é mais indicado para sedimentos lamosos e inconsolidados, fazendo com que a região de mangues seja um dos locais mais apropriados para sua aplicação.<sup>25,26</sup>

### Procedimento laboratorial

Os testemunhos coletados foram acondicionados no laboratório na posição vertical para evitar perturbação das estruturas e camadas sedimentares e assim não comprometer as análises. Após aberto, o testemunho foi analisado e descrito macroscopicamente. Em seguida, foi seccionado em subamostras de cinco em cinco centímetros, utilizando-se espátula de plástico, previamente lavada com água tridestilada. Na sequência, as amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio e secadas em estufa por no mínimo 48 horas, com temperatura de até 40 °C para evitar a decomposição das argilas sensíveis a altas temperaturas, a destruição da matéria orgânica e o endurecimento do material argiloso, bem como o escape de elementos que possuem o potencial de volatilização a partir dessa temperatura (Pb, por exemplo).

Depois de secas, as amostras foram desagregadas, quando necessário, em almofariz de porcelana e pistilo de madeira, de modo a evitar a moagem do material em paralelo com a desagregação (destorroamento) e peneiradas em peneiras com aro inoxidável e tela de nylon, utilizando-se o agitador de peneiras “*rot-up*” para separar a fração maior que dois milímetros em relação a menor que dois milímetros. Em nenhuma das amostras ocorreu retenção de sedimentos na peneira de dois milímetros. Em seguida, a fração granulométrica mais fina do que dois milímetros (fração analítica) foi homogeneizada e quarteada para a retirada de alíquotas específicas e pesadas em balança de precisão de até três casas decimais para a realização das diferentes análises.

Foram quantificadas as proporções das frações silte-argila e areia (Figura 2), sendo que para esta análise, a matéria orgânica foi eliminada utilizando peróxido de hidrogênio, já que a matéria orgânica de frações granulométricas muito finas tende a dificultar a individualização dos grãos para o peneiramento. Durante o peneiramento, optou-se por realizá-lo por via úmida já que o destorroamento das amostras argilosas não se dá de modo satisfatório para permitir o

peneiramento a seco. Também foram quantificados os teores de carbonato de cálcio e matéria orgânica (Figura 3), por diferença de peso, utilizando ataque com ácido clorídrico e forno elétrico do tipo mufla, respectivamente.

Para as análises geoquímicas, a alíquota correspondente foi acondicionada em recipiente de polietileno, com diâmetro e comprimento de cinco centímetros, esterilizado previamente e enviadas para um laboratório comercial no Brasil. Também foram realizadas uma duplicata, escolhida aleatoriamente, para cada testemunho e duas análises da fração menor que 0,063 mm, também escolhidas aleatoriamente, para os testemunhos CPOT A e CPOT B e uma análise nesta fração para o CPOT C em detrimento a quantidade de material não ser suficiente.

No laboratório foi utilizado o método USEPA 3050B para extração dos elementos Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn, no qual aproximadamente 1 g de material é digerido por 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado em bloco digestor aberto por 10 minutos a  $95 \pm 5$  °C. As amostras foram resfriadas e após a adição de mais 5 mL de  $\text{HNO}_3$ , novamente levadas ao bloco digestor para aquecimento a  $95 \pm 5$  °C por mais 2 horas. Em seguida, foram novamente resfriadas e adicionou-se 2 mL de água destilada e 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%. A seguir, foram novamente conduzidas ao bloco digestor por mais 2 horas a  $95 \pm 5$  °C. Por fim, as amostras foram resfriadas e receberam 5 mL de HCl e 10 mL de água destilada e foram aquecidas por 5 minutos a  $95 \pm 5$  °C.

Esse procedimento de ataque químico é considerado um "ataque parcial", sendo capaz de solubilizar a maioria dos elementos químicos presentes em grande parte de suas formas de ocorrência que possam estar "ambientalmente disponíveis", indo desde as fases fracamente ligadas (adsorvidas) ou facilmente solubilizáveis até as fases quimicamente mais resistentes. O método combina o uso de dois ácidos fortes (ácido nítrico e ácido clorídrico), além de um poderoso oxidante (peróxido de hidrogênio). O uso do ácido nítrico também garante a não formação de sais insolúveis durante e após o processo de digestão, o que nem sempre acontece com os ácidos clorídrico e sulfúrico.<sup>28</sup>

Os elementos foram analisados em espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma (ICP-OES), marca Varian, modelo 730-ES, utilizando nebulização pneumática em um nebulizador com câmara ciclônica. Para isso, foi utilizado o método de dosagem USEPA 6010C – 2007. A técnica de ICP OES apresenta como principais características o baixo nível de radiação de fundo (background), bons limites de detecção para cerca de 70 elementos, ampla faixa de calibração além de ser uma técnica multielementar.<sup>27</sup>

## Análise dos dados

Foi calculado o coeficiente de variação de cada duplicata (C.V.D.) a partir de uma única amostra de duplicata por testemunho, escolhida aleatoriamente, em relação a amostra principal. Já o coeficiente de variação das amostras com fração menor que 0,063 mm (C.V.F.) foi obtido a partir de duas amostras, nesta fração, por testemunho, exceto para o CPOT C, com uma amostra, tirando-se inicialmente a média aritmética de cada par de amostragem, também escolhida aleatoriamente, seu desvio padrão e o respectivo coeficiente de variação. A seguir, foi obtida a média aritmética dos dois coeficientes de variação, obtendo-se assim o C.V.F. para cada elemento analisado.

O primeiro coeficiente de variação refere-se às diferenças entre os teores obtidos nas amostras coletadas em duplicata (C.V.D.), englobando assim a variabilidade na escala no ponto de amostragem do testemunho (variabilidade de amostragem) e a variabilidade laboratorial (precisão laboratorial). Idealmente, C.V.D. deve ter uma contribuição desprezível na composição do C.V. O segundo coeficiente refere-se às diferenças entre os teores obtidos na fração total (< 2 mm), objeto deste estudo, e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.).

Foram estabelecidos os valores de background, com base em metodologias específicas para testemunhos.<sup>29-31</sup> Os resultados também foram comparados com estudos similares em estuários que utilizaram métodos laboratoriais comparáveis.<sup>30,32-35</sup> Os resultados foram comparados com valores de referência já definidos na literatura, estabelecidos a partir de análises da concentração total dos elementos químicos na fração granulométrica total<sup>36</sup> de TEL (*Threshold Effects Level*) e PEL (*Probable Effects Level*) da *National Oceanic & Atmospheric Administration* – NOAA, com base na média aritmética de águas doces e águas marinhas, devido o estuário do Rio Potengi se tratar de águas salobras com salinidades entre 32 a 35 PSU. Os valores mínimos e máximos encontrados dos elementos-traços foram apresentados para cada testemunho.

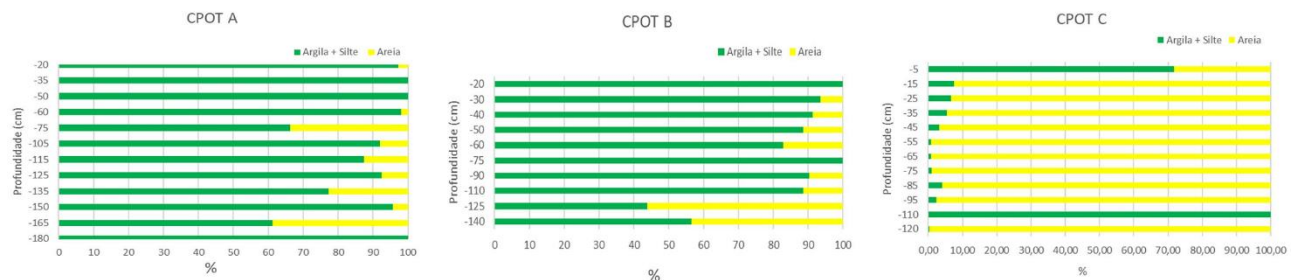
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Granulometria, matéria orgânica e carbonato de Cálcio

Os testemunhos na região a montante e intermediária do estuário (CPOT C e CPOT B, respectivamente), apresentaram predominantemente frações silte-argilosas, relacionadas as baixas energias hidrodinâmicas das regiões de mangue. Diferentemente, o testemunho na região

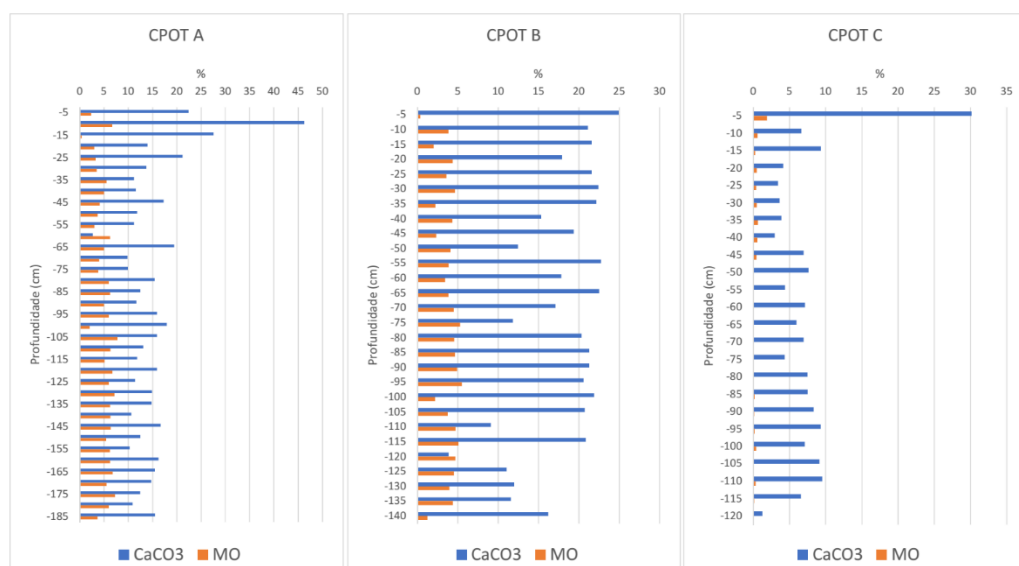


da desembocadura (CPOT C) apresentou proporções de material mais arenoso na maioria das subamostras analisadas, associados a um regime hidrodinâmico de maior energia como a ação de ondas e correntes de maré,<sup>37</sup> com exceção das amostras (0-5 cm) e (105-110 cm), que foram predominantemente silte-argilosas (Figura 2).



**Figura 2.** Quantificação das frações argila + silte e areia.

A média da proporção de matéria orgânica não ultrapassou 10% para o CPOT A (Tabela 1) e CPOT B (Tabela 2), ficando abaixo de 1% para o CPOT C (Tabela 3). Esses valores baixos de matéria orgânica nos testemunhos (até 10%), típicos de estuários tropicais semiáridos, revelam grande semelhança com os teores de matéria orgânica encontrados em sedimentos superficiais em trabalhos anteriores,<sup>38,39</sup> geralmente associados às fazendas de camarão e ao despejo de esgoto *in natura*. O teor médio de  $\text{CaCO}_3$  para CPOT B e CPOT C foi de 16%. Os teores mais elevados de  $\text{CaCO}_3$ , na ordem de 46% e de 30% foram encontrados na amostra 5-10 cm do CPOT A e 0-5 cm do CPOTC, respectivamente (Tabela 1). Esses valores mais elevados estão associados a fragmentos de organismos bentônicos como moluscos, identificados macroscopicamente nos testemunhos. Os valores de  $\text{CaCO}_3$  foram menores e mais homogêneos para o CPOT C possuindo uma média em torno de 7% (Figura 3 e Tabela 3).



**Figura 3.** Quantificação de matéria orgânica (MO) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

**Tabela 1.** Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT A

<i>Amostra</i>	<i>CaCO<sub>3</sub></i>	<i>MO</i>	<i>Fração Granulométrica (%)</i>		<i>Elementos Químicos (mg/kg)</i>												
	(%)	(%)	silte + argila	areia	Al	As	Ba	Pb	Co	Cu	Cr	Sr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
0-5 cm <sup>a</sup>	22,45	2,35	-	-	37189	3,2	89	12	13	27	90	38	36193	14001	179	39	79
5-10 cm	46,23	6,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10-15 cm	27,52	0,40	-	-	30778	4,3	93	12	12	27	85	37	33766	13251	192	37	77
15-20 cm	13,96	5,99	97,14	2,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20-25 cm	21,18	3,29	-	-	34595	4,6	96	12	13	28	101	34	36594	12189	196	39	77
20-25 cm <sup>b</sup>	-	-	-	-	30554	5,1	87	12	12	27	100	33	34891	12205	206	36	72
25-30 cm	13,73	5,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30-35 cm	11,16	5,53	100	0	27274	4,8	84	12	12	27	98	33	34367	11932	194	35	70
35-40 cm	11,56	5,00	100	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40-45 cm	17,26	4,12	-	-	35960	5,6	98	11	14	28	105	34	39196	12048	227	40	75
45-50 cm	11,81	5,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50-55 cm	11,17	3,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55-60 cm	2,66	6,24	97,98	2,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60-65 cm	19,44	5,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65-70 cm	9,87	6,69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70-75 cm	9,94	5,39	66,26	33,74	30395	7,9	92	10	14	25	84	37	34600	11260	176	38	68
75-80 cm	15,43	8,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80-85 cm	12,49	6,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
85-90 cm	11,66	5,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90-95 cm	15,94	4,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95-100 cm	17,92	2,05	-	-	30658	7,2	82	11	13	24	78	29	32952	12164	164	38	66
100-105 cm	15,91	7,77	92,05	7,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105-110 cm	13,08	6,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
110-115 cm	11,82	5,10	87,36	12,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115-120 cm	15,91	6,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120-125 cm	11,39	6,02	92,43	7,57	20913	6,9	54	11	9	21	64	26	29649	9571	133	30	53
120-125 cm <sup>c</sup>	-	-	-	-	25342	8,3	62	11	9,4	21	70	28	33252	10139	135	32	56



**Tabela 1 (Continuação).** Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT A

Amostra	CaCO <sub>3</sub>	MO	Fração Granulométrica (%)		Elementos Químicos (mg/kg)												
	(%)	(%)	silte + argila	areia	Al	As	Ba	Pb	Co	Cu	Cr	Sr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
125-130 cm	14,87	7,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
130-135 cm	14,80	6,24	77,22	22,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
135-140 cm	10,62	6,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
140-145 cm	16,64	6,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
145-150 cm	12,47	5,46	95,62	4,38	32657	8,4	72	11	12	24	79	25	34699	11247	168	39	66
145-150 cm <sup>c</sup>	-	-	-	-	29062	8,5	72	11	11	24	76	25	35433	11680	167	37	64
150-155 cm	10,28	6,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
155-160 cm	16,23	6,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
160-165 cm	15,46	6,77	61,16	38,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
165-170 cm	14,72	5,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
170-175 cm	12,47	7,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
175-180 cm	10,87	5,99	100	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
180-185 cm	15,50	3,67	-	-	30193	6,9	72	11	13	26	76	24	33600	12046	164	39	68
Média	13,96	5,99	94,02	5,97	30554	6,9	84	11	12	26	84	33	34600	12046	176	38	68

<sup>a</sup> Amostra superficial água/sedimento; <sup>b</sup> Amostras em duplicata; <sup>c</sup> Amostras fração < 0,063 mm.

**Tabela 2.** Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT B

<i>Amostra</i>	<i>CaCO<sub>3</sub></i>	<i>MO</i>	<i>Fração Granulométrica</i>		<i>Elementos Químicos (mg/kg)</i>												
	(%)	(%)	<i>silte + argila (%)</i>	<i>Areia (%)</i>	<i>Al</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Pb</i>	<i>Co</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Sr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
0-5 cm <sup>a</sup>	24,94	0,36	-	-	30601	4	91	12	12	34	130	79	33968	13465	197	33	110
5-10 cm	21,10	3,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10-15 cm	21,60	2,02	100	0	33070	4,7	90	13	12	36	141	45	34242	14036	194	34	114
15-20 cm	17,91	4,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20-25 cm	21,61	3,58	-	-	29989	5,5	93	13	13	36	142	41	35235	13847	209	35	111
20-25 cm <sup>c</sup>	-	-	-	-	37082	5,2	96	14	13	36	143	41	37204	13826	209	37	111
25-30 cm	22,42	4,66	93,51	6,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30-35 cm	22,16	2,23	-	-	36418	4,8	102	14	14	39	186	42	37899	14652	243	39	126
35-40 cm	15,32	4,31	91,26	8,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40-45 cm	19,34	2,32	-	-	32343	4,5	98	14	13	37	156	111	35734	13535	238	35	115
40-45 cm <sup>b</sup>	-	-	-	-	27531	4,6	89	14	12	35	162	45	32605	12850	215	34	116
45-50 cm	12,46	4,07	88,67	11,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50-55 cm	22,73	3,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55-60 cm	17,81	3,41	82,96	17,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60-65 cm	22,51	3,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65-70 cm	17,09	4,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70-75 cm	11,82	5,28	100	0	34402	3,5	105	16	13	37	349	95	36303	15247	255	37	112
75-80 cm	20,32	4,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80-85 cm	21,29	4,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
85-90 cm	21,29	4,92	90,23	9,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90-95 cm	20,60	5,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95-100 cm	21,89	2,17	-	-	32778	4,1	99	17	13	38	306	99	36285	14369	238	37	122
95-100 cm	-	-	-	-	31071	4,1	99	16	12	38	309	111	35707	14079	238	37	118
100-105 cm	20,72	3,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105-110 cm	9,09	4,71	88,69	11,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
110-115 cm	20,86	5,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115-120 cm	3,87	4,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tabela 2 (Continuação).** Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT B

<i>Amostra</i>	<i>CaCO<sub>3</sub></i> (%)	<i>MO</i> (%)	<i>Fração</i> <b>silte + argila (%)</b>	<i>Elementos</i> <b>Areia (%)</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
125-130 cm	11,98	3,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
130-135 cm	11,57	4,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
135-140 cm	16,20	1,24	56,47	43,53	24209	6,2	85	15	10	26	2264	54	28005	9732	186	27	131
Média	20,46	4,19	89,46	10,54	31707	4,65	94,5	14	12,5	36	174	51,5	35471	13836,5	212	35	114,5

<sup>a</sup> Amostra superficial água/sedimento; <sup>b</sup> Amostras em duplicata; <sup>c</sup> Amostras fração < 0,063 mm.

**Tabela 3.** Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT C

<i>Amostra</i>	<i>CaCO<sub>3</sub></i> (%)	<i>MO</i> (%)	<i>Fração Granulométrica</i> <b>silte + argila (%)</b>	<i>Elementos Químicos (mg/kg)</i> <b>Areia (%)</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0-5 cm <sup>a</sup>	30,13	1,91	71,76	28,24	24865	12	47	11	6,1	16	52	617	27423	11753	144	17	311
5-10 cm	6,65	0,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10-15 cm	9,34	0,25	7,53	92,47	1398	0,75 <sup>d</sup>	7,2	0,91	0,63	1,6	5,3	48	2124	844	15	1,5	43
15-20 cm	4,16	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20-25 cm	3,42	0,41	6,72	93,28	2940	0,75 <sup>d</sup>	8,3	1,7	0,95	2,8	7,7	96	3409	1193	21	2,6	22
25-30 cm	3,63	0,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30-35 cm	3,89	0,63	5,50	94,50	4550	0,75 <sup>d</sup>	12	2,1	1,4	3,3	13	48	5530	1639	32	4	28
30-35 cm <sup>c</sup>	-	-	-	-	19388	7	45	9,4	5,3	18	47	450	21902	9312	122	16	209
35-40 cm	2,97	0,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40-45 cm	6,97	0,45	3,29	96,71	1382	0,75 <sup>d</sup>	6,6	0,75	0,74	2	6	22	2321	779	18	2	21
45-50 cm	7,63	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50-55 cm	4,37	0,07	0,72	99,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55-60 cm	7,13	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60-65 cm	5,97	0,08	0,74	99,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65-70 cm	6,94	0,06	-	-	483	0,75 <sup>d</sup>	2,5 <sup>d</sup>	0,25 <sup>d</sup>	0,25 <sup>d</sup>	3,4	0,75 <sup>d</sup>	7,7	526	233	4,9	0,25 <sup>d</sup>	12
70-75 cm	4,33	0,09	0,90	99,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
75-80 cm	7,49	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tabela 3 (Continuação).** Parâmetros analíticos para os sedimentos de testemunhos do estuário do rio Potengi relacionados ao CPOT C

<i>Amostra</i>	<i>CaCO<sub>3</sub></i> (%)	<i>MO</i> (%)	<i>Fração</i> 3,99	<i>Elementos</i> 96,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			<b>silte + argila (%)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
85-90 cm	8,33	0,15															
90-95 cm	9,33	0,19	2,36	97,64	853	0,75 <sup>d</sup>	2,5 <sup>d</sup>	0,25 <sup>d</sup>	0,61	1,6	3,5	21	1566	746	15	1,4	12
90-95 cm	-	-	-	-	1705	0,75	7,1	0,67	0,89	1,5	5,5	27	2319	1045	21	2,3	15
95-100 cm	7,11	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100-105 cm	9,11	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105-110 cm	9,53	0,31	100,00	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
110-115 cm	6,57	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115-120 cm	1,26	0,07	0,25 <sup>d</sup>	99,75	516	0,75 <sup>d</sup>	2,5 <sup>d</sup>	0,88	0,25 <sup>d</sup>	2,1	1,7	4,4	861	415	6,2	0,25 <sup>d</sup>	19
Média	6,95	0,19	3,99	96,36	1551,5	7	8,3	1,30	0,92	2,45	6	37,5	2320	944,5	19,5	2,45	21,5

<sup>a</sup> Amostra superficial água/sedimento; <sup>b</sup> Amostras em duplicata; <sup>c</sup> Amostras fração < 0,063 mm; <sup>d</sup> Amostras obtiveram valores abaixo do limite de quantificação e foram substituídas pela metade destes.

### Parâmetros estatísticos de elementos químicos

Os valores de coeficiente de variação (CV) encontrados para o testemunho mais a montante (CPOT A), apresentam uma variação homogênea, exceto para As, que teve uma variabilidade média, em torno de 27%, tendo variações pouco significativas no gradiente geoquímico ao longo do CPOT A, indicando que os principais fatores que controlam a distribuição da concentração da maioria dos elementos estudados são geogênicos (Tabela 4).<sup>33,40</sup> Para o testemunho da região central do estuário (CPOT B), o elemento Sr apresentou variabilidade média moderada de 42% e o Cr registrou enriquecimento de trezes vezes em relação a mediana em uma única amostra, na base do testemunho (135-140 cm), com uma variabilidade muito alta em torno de 153%, sugerindo poluição antrópica.<sup>33,40</sup> Na mesma região deste testemunho (CPOT B), pesquisas com sedimentos superficiais utilizando foraminíferos como bioindicadores de qualidade ambiental encontraram apenas organismos oportunistas de maior tolerância a stress ambiental que indicaram poluição da área associada as atividades industriais.<sup>16,41</sup> Os demais elementos mantiveram uma distribuição homogênea com C.V. abaixo de 20% (Tabela 5).

O testemunho coletado na desembocadura do estuário (CPOT C), todos os coeficientes de variações se mantiveram acima de 100%, indicando neste caso heterogeneidade na região de amostragem, devido a variação granulométrica abrupta entre amostras mais enriquecidas em silte-argila que tendem a adsorver e concentrar elementos traços, com amostras de fração mais grossa que apresenta menor capacidade de concentrar estes elementos (Tabela 6).<sup>33,42,43</sup>

**Tabela 4.** Sumário numérico do conjunto de elementos químicos analisados no CPOT A. Mín: Valor Mínimo; Máx: Valor Máximo; D.P.: Desvio Padrão; C.V.: Coeficiente de Variação. Dados em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto para C.V., sendo em porcentagem

<i>Elemento Químico</i>	<i>Mín</i>	<i>Máx</i>	<i>Média</i>	<i>Mediana</i>	<i>D.P.</i>	<i>C.V.</i>
Al	20913	37189	30428,5	30554	4350,39	14,3
As	3,2	8,5	6,5	6,9	1,78	27,2
Ba	54	98	81,0	84	13,6	16,8
Pb	10	12	11,3	11	0,63	5,58
Co	9	14	12,1	12	1,54	12,7
Cu	21	28	25,3	26	2,39	9,46
Cr	64	105	85,1	84	12,8	15,1
Sr	24	38	31,0	33	5,05	16,2
Fe	29649	39196	34553,2	34600	2220,9	6,43
Mg	9571	14001	11825,6	12046	1149,9	9,72
Mn	133	227	177,0	176	26,0	14,7
Ni	30	40	36,8	38	2,97	8,05
Zn	53	79	68,5	68	7,86	11,4

**Tabela 5.** Sumário numérico do conjunto de elementos químicos analisados no CPOT B. Mín: Valor Mínimo; Máx: Valor Máximo; D.P.: Desvio Padrão; C.V.: Coeficiente de Variação. Dados em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto para C.V., sendo em porcentagem

<i>Elemento Químico</i>	<i>Mín</i>	<i>Máx</i>	<i>Média</i>	<i>Mediana</i>	<i>D.P.</i>	<i>C.V.</i>
Al	19484	37082	30748,1	31707	5030,4	16,3
As	3,5	6,2	4,6	4,6	0,72	15,6
Ba	67	105	92,8	94,5	9,99	10,7
Pb	12	19	14,7	14	1,95	13,2
Co	8,8	14	12,1	12,5	1,44	11,8
Cu	22	39	34,5	36	5,16	14,9
Cr	130	2264	390,5	174	597,54	153,0
Sr	41	111	67,6	51,5	29,00	42,8
Fe	23548	37899	33894,5	35471	4161,4	12,2
Mg	5966	15247	12967	13836,5	2592,9	19,9
Mn	155	255	214,7	212	28,9	13,5
Ni	22	39	33,91	35	4,83	14,2
Zn	97	131	115,2	114,5	8,66	7,51

**Tabela 6.** Sumário numérico do conjunto de elementos químicos analisados no CPOT C. Mín: Valor Mínimo; Máx: Valor Máximo; D.P.: Desvio Padrão; C.V.: Coeficiente de Variação. Dados em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto para C.V., sendo em porcentagem

<i>Elemento Químico</i>	<i>Mín</i>	<i>Máx</i>	<i>Média</i>	<i>Mediana</i>	<i>D.P.</i>	<i>C.V.</i>
Al	483	24865	5808	1551,5	8782,4	151,2
As	0,75	12	2,50	0,75	3,87	154,9
Ba	2,50	47	14,0	7,15	17,1	121,5
Pb	0,25	11	2,79	0,89	3,96	142,0
Co	0,25	6,10	1,71	0,81	2,13	124,8
Cu	1,50	18	5,23	2,45	6,25	119,6
Cr	0,75	52	14,2	5,75	18,9	132,8
Sr	4,40	617	134,1	37,5	215,7	160,8
Fe	526	27423	6798,1	2320	9606,2	141,3
Mg	233	11753	2795,9	944,5	4136,2	147,9
Mn	4,90	144	39,9	19,5	49,9	125,0
Ni	0,25	17	4,73	2,15	6,30	133,2
Zn	12	311	69,2	21,5	103,7	149,9

### Variabilidade das amostras em duplicata e na fração menor que 0,063 mm

As análises dos testemunhos CPOT A (região da montante do estuário) e CPOT B (região intermediária do estuário) apresentaram os valores de coeficiente de variação duplicata (C.V.D.) e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.) inferiores a 20% para a todos os elementos, exceto para Sr, que atingiu quase 60 % de C.V.D. no CPOT B revelando que os gradientes geoquímicos entre os pontos amostrados não refletem variações significativas ao longo do

testemunho (Tabela 7 e 8). Um dos fatores que contribuem para os valores de C.V.F. serem homogêneos no CPOT A e CPOT B é a similaridade das amostras na fração total analisada (menor que 2 mm) e na fração menor que 0,063 mm, pois, a maioria das amostras é predominantemente composta por silte-argila (Figura 2), relacionado a sedimentação de baixas energias na região de mangues.<sup>23,44,45</sup> O testemunho CPOT C (região da foz do estuário) mostrou-se com alta variabilidade no C.V.F. (Tabela 9), devido as características texturais dominadas por frações arenosas depositadas por fluxos de maior energia da desembocadura do estuário intercalados com alguns níveis argilosos (Figura 2),. Esse fator também pode ter contribuído para uma variabilidade alta a moderada na maioria das amostras de C.V.D., para este testemunho (Tabela 9). Ademais, as amostras de C.V.D. mostram-se inferiores a 15% para CPOT A e B (Tabela 7 e 8), assegurando confiabilidade aos resultados laboratoriais.

As diferenças de C.V.F. e C.V.D. revelam que o principal controle sobre a distribuição dos elementos-traços ao longo dos testemunhos é a granulometria, onde sedimentos mais finos apresentam maior potencial para acumular e concentrar tais elementos. As variações granulométricas ao longo do testemunho podem provocar uma alta variabilidade nas concentrações dos elementos-traço que não necessariamente estará relacionada a fatores antropogênicos.<sup>43,46,47</sup> Portanto, considerou-se esses aspectos de tamanho do grão nas interpretações das diferenças geoquímicas, mínimas para CPOT A e CPOT B e altas para CPOT C, que podem ser observados em diagramas de dispersão comparativo das duplicatas e das amostras com fração menor que 0,063 mm (Figuras 1S, 2S, 3S, 4S, 5S e 6S do material suplementar).

**Tabela 7.** Desvio padrão (DP) e coeficientes de variações da amostragem principal no CPOT A para cada elemento analisado (C.V.) e os seus respectivos valores para os pontos feitos em duplicata (C.V.D) e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.). Dados em porcentagem

<i>Elemento Químico</i>	<i>D.P.</i>	<i>C.V.</i>	<i>C.V.D.</i>	<i>C.V.F.</i>
Al	4350,3	14,2	8,77	10,8
As	1,77	27,2	7,28	6,93
Ba	13,6	16,7	6,95	4,87
Pb	0,63	5,57	0	0
Co	1,54	12,7	5,65	4,61
Cu	2,39	9,45	2,57	0
Cr	12,8	15,1	0,70	4,53
Sr	5,04	16,2	2,11	2,61
Fe	2220,9	6,42	3,36	4,79
Mg	1149,9	9,72	0,09	3,37
Mn	26,0	14,7	3,51	0,73
Ni	2,96	8,05	5,65	4,14
Zn	7,85	11,4	4,74	3,03

**Tabela 8.** Desvio padrão (DP) e coeficientes de variações da amostragem principal no CPOT B para cada elemento analisado (C.V.) e os seus respectivos valores para os pontos feitos em duplicata (C.V.D) e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.). Dados em porcentagem.

<i>Elemento Químico</i>	<i>D.P.</i>	<i>C.V.</i>	<i>C.V.D.</i>	<i>C.V.F.</i>
Al	5030,4	16,3	11,3	9,36
As	0,72	15,6	1,55	1,98
Ba	9,99	10,7	6,80	1,12
Pb	1,95	13,2	0	4,76
Co	1,44	11,8	5,65	2,82
Cu	5,16	14,9	3,92	0
Cr	597,5	153,0	2,66	0,59
Sr	29,0	42,8	59,8	4,04
Fe	4161,4	12,2	6,47	2,48
Mg	2592,9	19,9	3,67	0,77
Mn	28,9	13,5	7,18	0
Ni	4,83	14,2	2,04	1,96
Zn	8,66	7,52	0,61	1,17

**Tabela 9.** Desvio padrão (DP) e coeficientes de variações da amostragem principal no CPOT C para cada elemento analisado (C.V.) e os seus respectivos valores para os pontos feitos em duplicata (C.V.D) e na fração menor que 0,063 mm (C.V.F.). Dados em porcentagem.

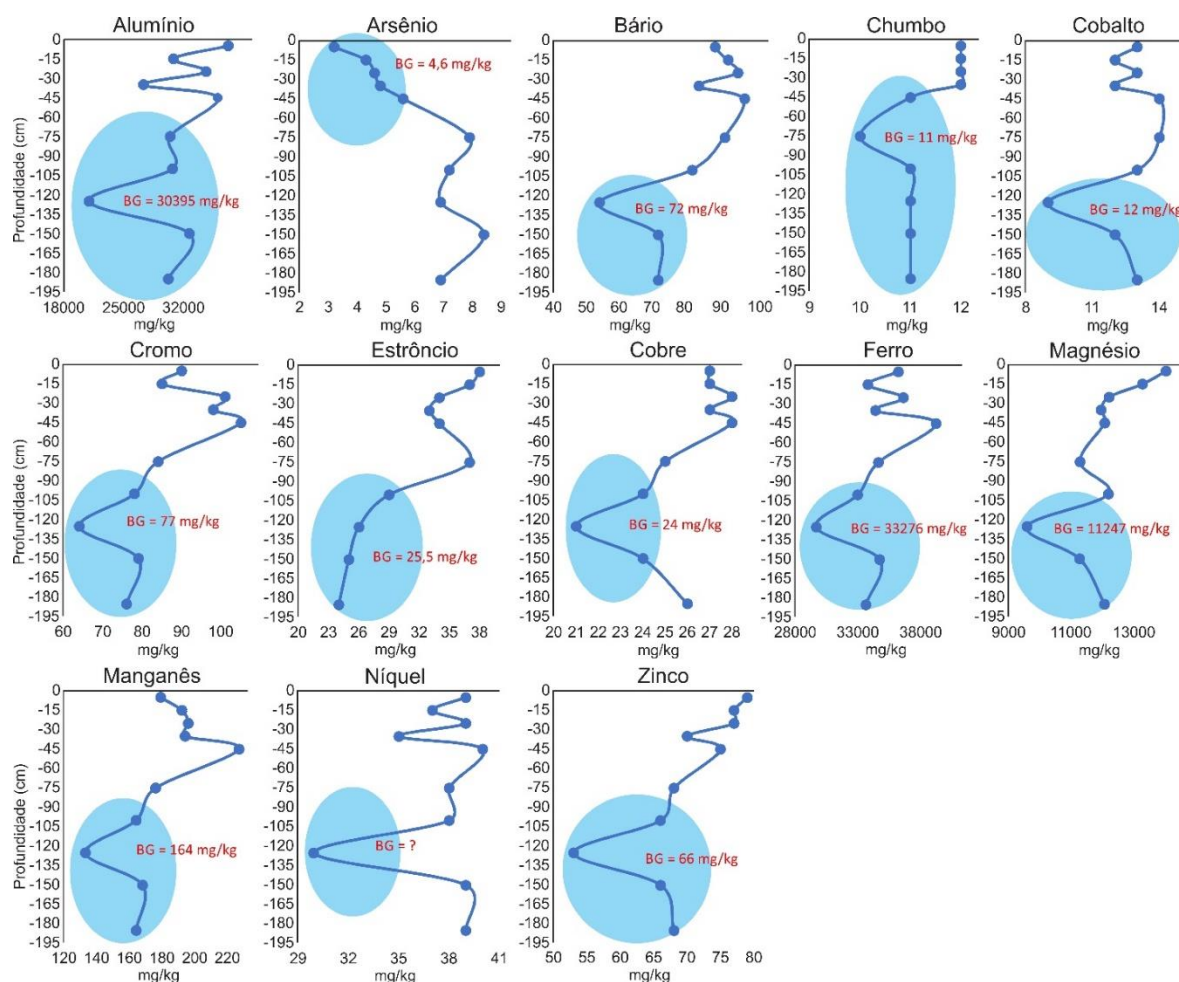
<i>Elemento Químico</i>	<i>D.P.</i>	<i>C.V.</i>	<i>C.V.D.</i>	<i>C.V.F.</i>
Al	8782,4	151,2	47,1	87,6
As	3,87	154,9	0	114,0
Ba	17,1	121,5	67,7	81,8
Pb	3,96	142,0	64,5	89,7
Co	2,13	124,8	26,3	82,3
Cu	6,25	119,6	4,56	97,6
Cr	18,9	132,8	31,4	80,1
Sr	215,7	160,8	17,6	114,1
Fe	9606,2	141,3	27,4	84,4
Mg	4136,2	147,9	23,6	99,0
Mn	49,9	125,0	23,5	82,6
Ni	6,30	133,2	34,3	84,8
Zn	103,7	149,9	15,7	108,0

### Estimativa de background local

Foram avaliadas as amostras aparentemente isentas de interferência antrópica, com base nos parâmetros estatísticos, para se estabelecer o background geoquímico *in situ* para a região estuarina do Rio Potengi, utilizando metodologia específica para testemunhos<sup>29,30,31</sup> na qual calcula-se a mediana para os intervalos com as menores concentrações para se determinar o valor de background. Alguns perfis verticais não apresentaram homogeneidade e baixas concentrações na seção inferior dos testemunhos para se estimar o background, portanto



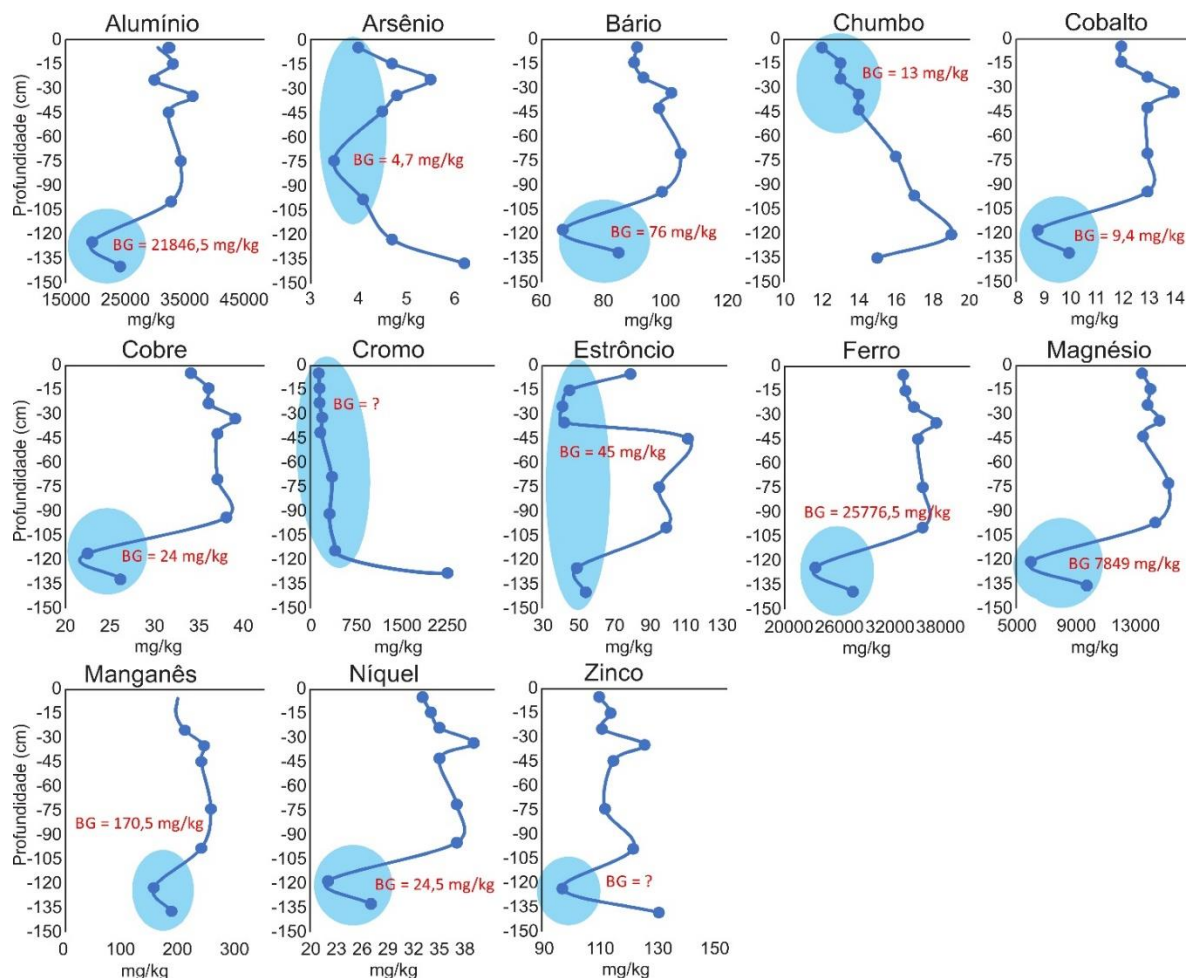
assumiu-se uma faixa de menores valores distribuída, mesmo nas seções centrais e no topo do testemunho, com um comportamento relativamente invariável, para estimar o background local.<sup>29,43</sup> Entretanto, alguns perfis não demonstraram uma linha de tendência, não permitindo o estabelecimento de um padrão com valores mínimos, como é o caso do Ni no CPOT A (Figura 4) e Zn no CPOT B (Figura 5) ou apresentaram irregularidade composicional ao longo do testemunho, como por exemplo, Cr no CPOT B (Figura 5).



**Figura 4.** Estimativa dos valores de background (BG) para o testemunho CPOT A.

Os valores de background para o estuário do Rio Potengi foram obtidos pela média aritmética dos valores de background para o CPOT A (região da montante do estuário) e CPOT B (região intermediária do estuário) para cada elemento (Tabela 10). O CPOT C não foi utilizado para se fazer a estimativa de valores de background, devido as heterogeneidades das frações granulométricas distribuídas ao longo do testemunho. A amostra superficial do CPOT C (0-05 cm) apresenta níveis com alta proporção de argila-silte (Figura 2), diferenciando das

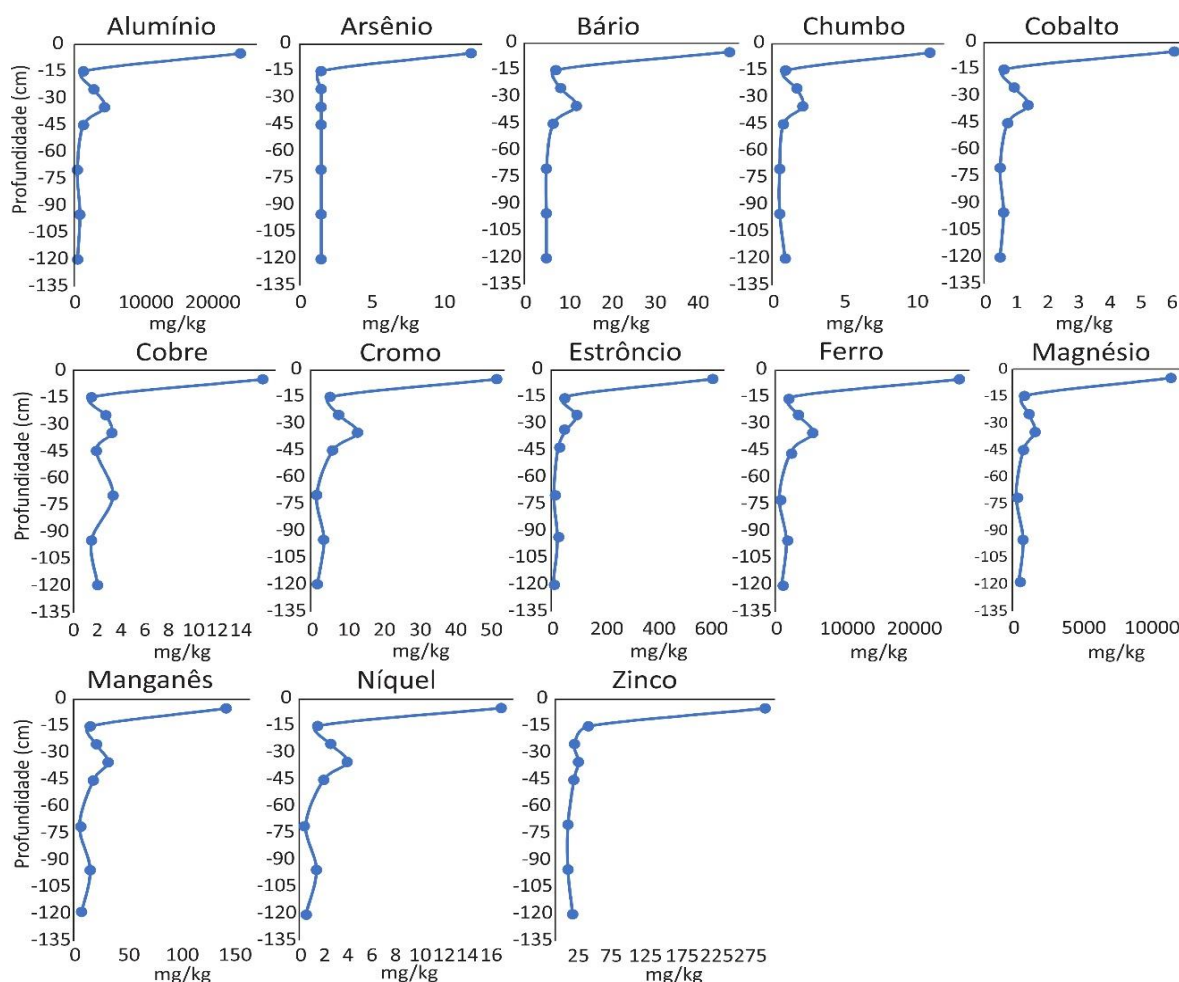
demais amostras predominantemente arenosas, implicando em altas concentrações para estas amostras, gerando uma anomalia localizada, no topo do testemunho (Figura 6).



**Figura 5.** Estimativa dos valores de background (BG) para o testemunho CPOT B.

**Tabela 10.** Valores de background encontrados para o estuário do Rio Potengi. Método de digestão parcial (3050b –  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Dados em  $\text{mg.kg}^{-1}$

<i>Testemunho</i>	<i>Elementos Químicos</i>												
	Al	As	Ba	Pb	Co	Cu	Cr	Sr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
<i>CPOTA</i>	30395	4,6	72	11	12	24	77	25,5	33276	11247	164	-	66
<i>CPOT B</i>	21846,5	4,7	76	13	9,4	24	-	45	25776,5	7849	170,5	24,5	-
<i>Background</i>	<b>26120,75</b>	<b>4,65</b>	<b>74</b>	<b>12</b>	<b>10,7</b>	<b>24</b>	<b>77</b>	<b>35,25</b>	<b>29526,25</b>	<b>9548</b>	<b>167,25</b>	<b>24,5</b>	<b>66</b>



**Figura 6.** Comportamento dos elementos analisados mostrando anomalia localizada no topo do testemunho devido diferenciação litológica (CPOT C).

### Valores de referência TEL e PEL

Foram analisados os limites de TEL (*Threshold Effects Level*) e PEL (*Probable Effects Level*) para os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, que possuem valores de referência definidos pela NOAA. Apenas o Pb apresentou todos os valores inferiores aos limites para TEL e PEL em todas as amostras de todos os testemunhos analisados. Os demais elementos apresentaram valores entre máximos e mínimos acima de TEL e/ou PEL em todos os testemunhos (Tabela 11 e Tabelas 1, 2 e 3). Os elementos Cr e Ni ultrapassaram os limites de TEL para todas as amostras do CPOT A e B e uma única amostra (0-05 cm) do CPOT C (Tabela 8). Para o elemento Cr, todas as amostras para o CPOT B contiveram valores mínimos acima do PEL, excedendo em três amostras na base deste testemunho um enriquecimento de Cr de mais de duas vezes o valor do PEL (70-75 cm – 349 mg.kg<sup>-1</sup>, 95-100 cm – 306 mg.kg<sup>-1</sup>, 120-125 cm – 398 mg.kg<sup>-1</sup>) e em outra mais de 20 vezes (135-140 cm – 2264 mg.kg<sup>-1</sup>). No CPOT A e C os

valores de Cr mantiveram-se abaixo do PEL. Todas as amostras de Ni apresentaram níveis de concentração máximos e mínimos entorno do limite do PEL, estando apenas uma amostra acima do PEL calculado (40-45 cm – 40 mg.kg<sup>-1</sup> no CPOT A) (Tabela 1), exceto no CPOT C com todos os valores inferiores ao PEL e TEL (Tabela 8).

Os demais elementos analisados (As, Cu e Zn) apresentaram valores pontuais acima do TEL nos testemunhos coletados. Valores de As acima do TEL foram encontrados apenas no CPOT A em cinco amostras (70-75 cm, 95-10 cm, 120-125 cm, 145-150 cm, 180-185 cm) e as demais amostras abaixo do TEL e PEL em todos os testemunhos (Tabela 1S). O Cu apresentou valores acima do TEL em duas amostras no CPOT A (20-25 cm, 40-45 cm), enquanto todas as amostras do CPOT B estiveram cerca de 8 a 11 mg.kg<sup>-1</sup> acima do valor do TEL calculado, e as concentrações de Cu no CPOT C estiveram cerca de sete vezes abaixo do limite do TEL (Tabela 1S). Os valores máximos encontrados em todos os testemunhos para o elemento Cu estiveram pelo menos cinco vezes abaixo do PEL calculado (Tabela 8). O Zn apresentou valores mínimos e máximos entorno do TEL no CPOT B com duas amostras acima do limite (30-35 cm, 135-140 cm) (Tabela 1S). No testemunho CPOT C uma amostra (30-35 cm) também esteve acima do TEL e uma amostra acima do PEL (0-5 cm – 311 mg/kg), entretanto as demais amostras apresentaram valores de concentração de Zn bem abaixo desse limite semelhantemente aos baixos níveis encontrados no CPOT A. Estes valores de PEL no estuário do Rio Potengi apresentam níveis toxicológicos em três elementos, Cr, Ni e Zn, acima do recomendado pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) representando riscos ao ecossistema estuarino.

**Tabela 11.** Valores de TEL e PEL em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , segundo os padrões da NOAA, e valores calculados para água salobra

Elemento	NOAA <sup>a</sup>				CALCULADO <sup>a</sup>		Este Estudo <sup>b</sup> Intervalo Mín-Máx
	Água doce TEL	Água doce PEL	Água marinha TEL	Água marinha PEL	Água salobra TEL	Água salobra PEL	
As	5,9	17	7,24	41,6	6,57	29,3	CPOT A: <b>3,2-8,4</b> CPOT B: <b>3,5-6,2</b> CPOT C: <b>1,5-12</b>
Cr	37,3	90	52,3	160	44,8	125	CPOT A: <b>64-105</b> CPOT B: <b>130-2264</b> CPOT C: <b>&lt;1,5-52</b>
Cu	35,7	197	18,7	108	27,2	152,5	CPOT A: <b>21-28</b> CPOT B: <b>22-39</b> CPOT C: <b>1,6-16</b>
Ni	18	36	15,9	42,8	16,95	39,4	CPOT A: <b>30-40</b> CPOT B: <b>22-39</b> CPOT C: <b>&lt;0,5-17</b>
Pb	35	91,3	30,24	112	32,62	101,65	CPOT A: <b>10-12</b> CPOT B: <b>12-19</b> CPOT C: <b>&lt;0,5-11</b>
Zn	123	315	124	271	123,5	293	CPOT A: <b>53-79</b> CPOT B: <b>97-131</b> CPOT C: <b>12-311</b>

<sup>a</sup>National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA): digestão química total (fração total).

<sup>b</sup>Este trabalho: fração granulométrica < 2 mm e método de digestão parcial (3050b –  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ).

### Variações de fontes e riscos

Os teores dos elementos traço no estuário do Rio Potengi foram comparados com estudos realizados utilizando metodologia laboratorial comparável em outros estuários. As concentrações de Al, Co, Cr, Cu, Ni, e Sr (Tabela 1 e Tabela 1S) no estuário do Potengi apresentaram-se predominantemente superiores aos encontrados para os estuários vizinhos como os de Pernambuco e de Aratuá - RN (Tabela 1S). Apenas algumas amostras desses elementos, e especialmente do elemento Pb, obteve valores menores. Todos os resultados apresentaram valores inferiores ao estuário de Port Jackson na Austrália (Tabela 1S).<sup>32</sup> Os demais elementos, Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Pb e Sr, sugerem processos naturais de concentração dos elementos traços nos sedimentos.

O Cr como é o elemento-traço mais preocupante no estuário do Rio Potengi devido as altas concentrações encontradas no CPOT B. Compostos com cromo-hexavalente são altamente tóxicos, devido a seus efeitos carcinogênicos.<sup>48</sup> Os resultados mostraram valores mínimos de  $130 \text{ mg.kg}^{-1}$  e máximos de  $2264 \text{ mg.kg}^{-1}$ , muito acima dos valores encontrados em outros estuários no Brasil e no mundo (Tabela 2 e Tabela 1S).<sup>14,33,35,39,49-51</sup> Efluentes industriais são



fontes importantes desses elementos. As concentrações deste metal também são superiores aos valores encontrados antes e depois do desastre ambiental no Rio Doce, ocorrido em 2015 ocasionado pela mineradora Samarco em Mariana, Minas Gerais.<sup>52</sup> Os valores encontrados também se mantiveram acima do recomendado pela NOAA, ultrapassando os limites máximos de PEL em todas as amostras (Tabela 11). Sugere-se que os altos teores deste elemento tenha origem antrópica associada a contaminação causada pela presença de indústrias nas proximidades, atualmente inativas, que utilizavam Cr durante o processo de curtimento do couro, chamado *wet-blue*, que corresponde a um processo industrial que utiliza altas concentrações deste metal para o beneficiamento<sup>53</sup> e ainda os constituintes mineralógicos das rochas no curso a montante do Rio Potengi e dos depósitos estuarinos não representarem fontes naturais de Cr, geralmente ocorrendo em rochas ultramáficas.<sup>18,54</sup>

Considerando as fontes naturais de elementos-traços, os fatores de enriquecimento para a maioria dos elementos podem estar ligados a causas geogênicas na região estuarina do Rio Potengi, com exceção de Zn que ultrapassou o limite do PEL (Tabela 11) na amostra corresponde ao topo do testemunho no CPOT C, onde nessa amostra há interação direta sedimento/água, podendo tornar o elemento biodisponível e afetar os organismos aquáticos/bentônicos, e também este acima dos valores encontrados para o estuário de Tamaki, na Nova Zelândia e em sedimentos superficiais no Potengi (Tabela 1S).<sup>30,34</sup> A indústria da carcinicultura no estuário do Rio Potengi pode ser uma fonte de contaminação para este metal, uma vez que pesquisas em sedimentos de fundos em fazendas produtoras de camarão no litoral leste do estado do Ceará indicaram altas concentrações de zinco, inferindo que tal atividade estaria atrelada às contaminações deste elemento.<sup>55-57</sup> O excesso de Zn pode provocar problemas no sangue e no sistema imunológico na espécie humana.<sup>58</sup>

O elemento Ni apresentou valores acima do TEL para todas as amostras do CPOT A e B e para uma amostra, (0-5 cm) no CPOT C (Tabela 3). Em especial, uma amostra no CPOT A (40-45 cm – 40 mg.kg<sup>-1</sup>) apresentou concentração acima do PEL (Tabela 11). Todas as amostras para o CPOT A apresentaram valores acima do máximo encontrado para o estuário Aratuá<sup>33</sup> e para o conjunto de quatro estuários de Pernambuco (Tabela 1S).<sup>35</sup> O aumento da concentração de Ni e contaminação do meio ambiente vêm sendo geralmente associados a processos industriais diversos (baterias, agropecuária, joalherias, etc.).<sup>59,60</sup> Entretanto, este elemento pode se tornar disponível de forma natural através da dissolução de rochas e solos, de ciclos biológicos e precipitação atmosférica,<sup>61</sup> tendo elevado risco à saúde por ser carcinogênico a humanos e animais.<sup>62</sup>

## CONCLUSÃO

O comportamento geoquímico da região do estuário do Rio Potengi difere significativamente de outros estuários, principalmente devido aos efeitos da influência de ações antropogênicas, geologia e geomorfologia da bacia, aporte fluvial, e processos que governam a diferenciação de espécies químicas em ambientes estuarinos. Foram estudados o comportamento de 13 elementos químicos no estuário do Rio Potengi na fração total e menor que 0,063 mm e avaliados os resultados com base na toxicologia em relação aos valores de referência mundial e comparados com trabalhos semelhantes em estuários. Os valores máximos e mínimos encontrados para cada elemento-traço foram comparados entre o estuário do Rio Potengi e outros estuários, incluindo os valores de background encontrados, e limites de TEL e PEL. Observou-se que o padrão de distribuição vertical das concentrações naturais dos elementos-traços é diretamente influenciado pela granulometria, ambiente de sedimentação, das áreas fontes geológicas ou antrópicas, processos fluviais e dispersão *in situ*.

Para a maioria dos 13 elementos analisados, as concentrações encontradas refletem causas geogênicas na região estuarina do Rio Potengi, com exceção de três elementos-traços (Cr, Zn e Ni). Os níveis Cr revelaram-se extremamente preocupante na região intermediária do estuário (CPOT B). O Coeficiente de Variação (C.V.) mostrou-se com uma variabilidade muito alta em torno de 153% indicando poluição antrópica. Além disso todas as amostras para o CPOT B contiveram valores mínimos acima do PEL (*Probable Effects Level*), e muito acima de diversos estuários no Brasil e no mundo. Amostras enriquecidas em Zn e Ni também apresentaram valores acima do PEL e superiores a outros estuários comparados neste trabalho. Constituintes mineralógicos das rochas no curso a montante do Rio Potengi e dos depósitos estuarinos não representarem fontes desses elementos que justifiquem tais valores. A fixação destes metais nos sedimentos do estuário do Rio Potengi, próximos dos efluentes da carcinicultura e de processos industriais diversos (beneficiamento de couro, baterias, agropecuárias, etc), evidenciam níveis elevados de contaminação por poluentes químicos superiores aos outros estuários do nordeste do Brasil.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Em <http://quimicanova.sbq.org.br>, encontram-se disponíveis os diagramas de dispersão e a tabela geral mostrando as concentrações mínimas e máximas dos elementos-traços do presente estudo e de outros estuários no Brasil e no mundo na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

Santos Costa, S. agradece a CAPES pela concessão da bolsa de estudos, ao projeto “GEOHABITAT E DINÂMICA MORFO-SEDIMENTAR DO VALE INCISO ESTUARINO DO RIO POTENGI, RN – CNPQ n° 462448/2014-2”, pelo financiamento da pesquisa, ao Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental – GGEMMA e ao Laboratório de Geoquímica Ambiental da UFRN – LGA/UFRN pelo apoio estruturante e ao Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica da UFRN – PPGG/UFRN.

## REFERÊNCIAS

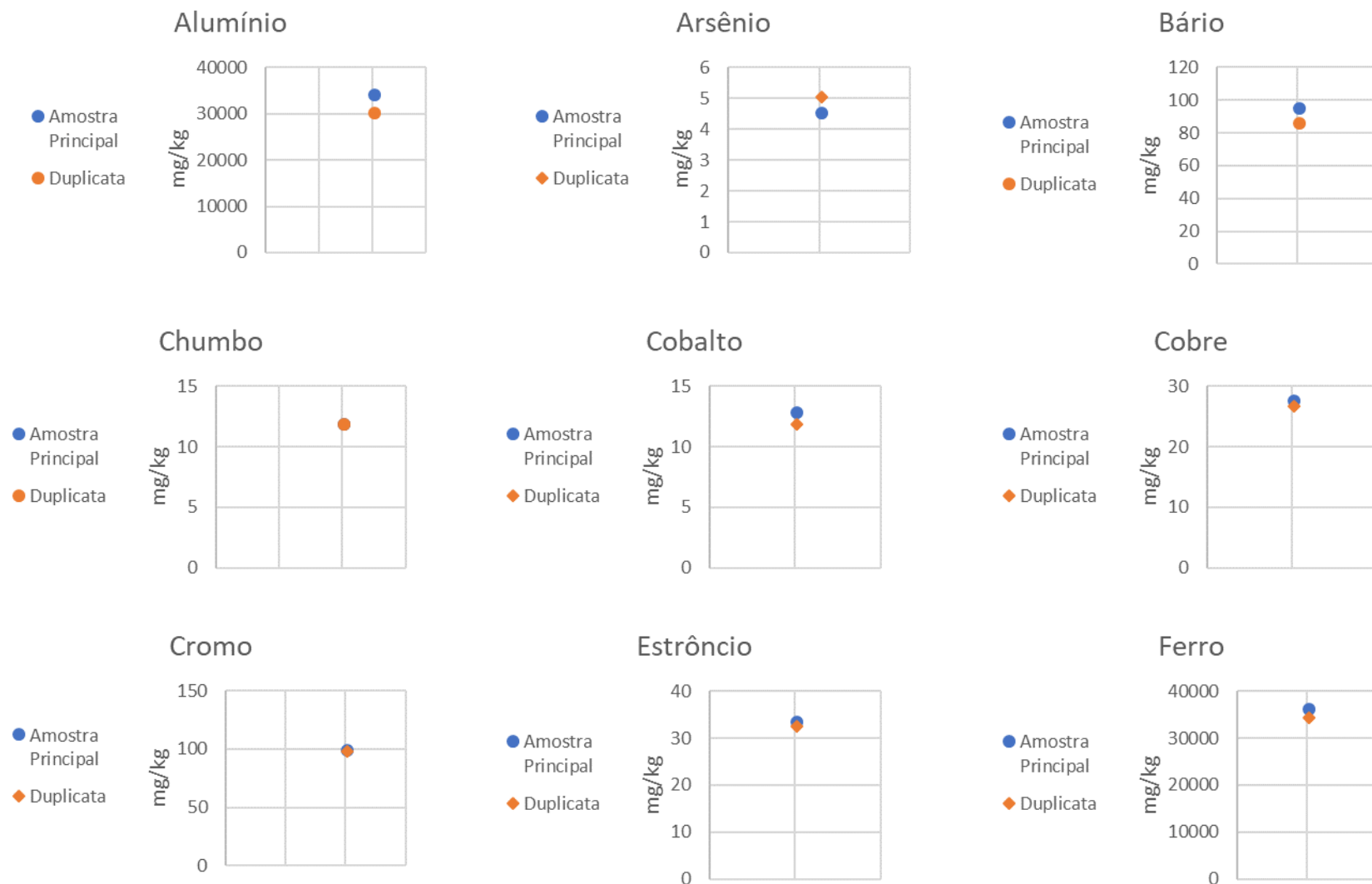
1. Mestrinho, S. S. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.
2. Aualitia, T. U; Pickering W. F.; *The International Journal of Pure and applied Analytical Chemistry* **1988**, 35, 559.
3. Rule J.; *Environmental Geology* **1986**, 8, 209.
4. Murray, K. S.; *Environmental Geology* **1996**, 27, 54.
5. Licht, O. A. B.; *Prospecção Geoquímica – Princípios, Técnicas e Métodos*, 2<sup>th</sup> ed., CPRM: Rio de Janeiro, 1998.
6. Rodrigues, M. L. K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1997.
7. Förstner, U. Em *Metal Pollution in the Aquatic Environment*; Wittman, G. T. W., eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1981.
8. Brady, N. C. Em *Natureza e propriedades do Solo*, eds.; Freitas Bastos: Rio de Janeiro, 1989.
9. Hortellani, M. A.; Sarkis, J. E. S.; *Química Nova* **2008**, 1, 10.
10. Campos, A. E. L.; *Química Nova* **2009**, 4, 960.
11. Araujo, B. F; Almeida, M. G.; Rangel, T. P.; Rezende, C. E.; *Química Nova* **2015**, 1, 30.
12. Souza, F. E. S.; Ramos e Silva, C. A.; *Journal of Coastal Conservation* **2011**, 1, 195.
13. Nobre, L. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011.
14. Correa, T. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2008.
15. Queiroz, M. S. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011.



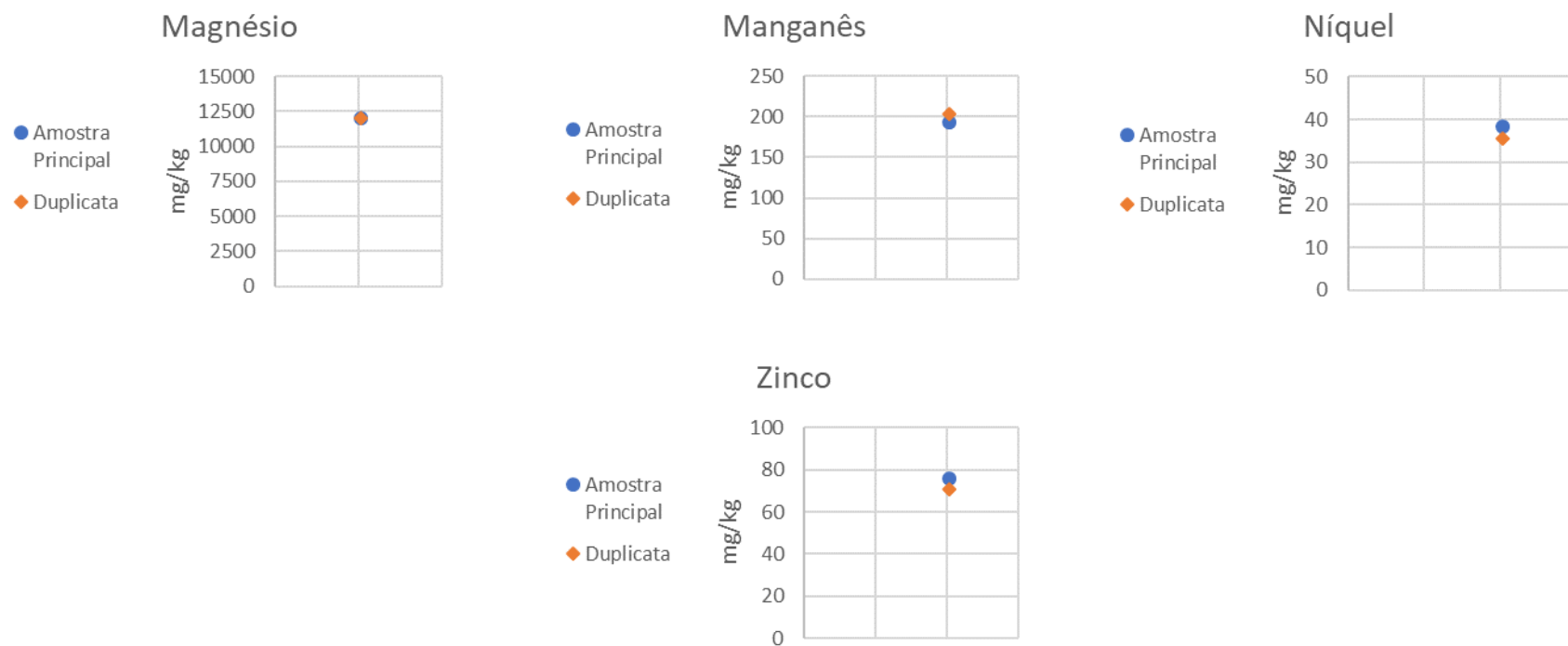
16. Farias, C. L. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2015.
17. Lopes, R. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2012.
18. [http://www.cprm.gov.br/publique/media/geologia\\_basica/cartografia\\_regional/mapa\\_rio\\_grande\\_norte.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/geologia_basica/cartografia_regional/mapa_rio_grande_norte.pdf), acessada em Julho de 2018.
19. Fernandes, R. C.; Petta, R. A.; *II Simpósio Brasileiro de Ciências Geodésicas e Tecnologias da Geoinformação*, Recife, Brasil, 2008.
20. Cunha, E. M. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 1982.
21. Souza, F. E. S.; Ramos e Silva, C. A.; *Journal of Coastal Conservation* **2011**, 1, 195.
22. Rocha, G. R.; Vital, H.; *Revista Brasileira de Geofísica* **2015**, 33, 141.
23. Boski, T.; Bezerra, F. H. R.; Pereira, L. F.; Souza, A. M.; Maia, R. P.; Lima-Filho, F. P.; *Marine Geology* **2015**, 365, 1.
24. Manaham, S. E. Em *Environmental Chemistry*, Eds.; CRC Press: Boston, 1994.
25. Mahiques, M. M.; Tolentino, C. V.; Vilalta, L. E.; *Boletim do Instituto Oceanográfico* **1989**, 37, 75.
26. Martin, L.; Flexor, J.; Suguio, K.; *Revista do Instituto Geológico* **1995**, 16, 59.
27. Amorim, E. P.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2012.
28. Kebbekus, B. B. Em *Preparation of samples for metals analysis*, eds.; Mitra, S.; Winefordner, J. D.: New Jersey, 2003.
29. Moreira, S. C. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Lisboa, Portugal, 2015.
30. Abraham, G. M. S.; Parker, R. J.; Nichol, S. L.; *Environmental Geology* **2007**, 52, 1315.
31. Galuska, A.; *Problems of Landscape Ecology* **2006**, 16, 507.
32. Birch, G.; Taylor, S.; *The Science of the Total Environment* **1999**, 227, 123.
33. Santos Costa, S.; *Relatório de Graduação*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2006.
34. Correa, T. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2008.
35. Mendes, N. M. T. N. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2015.
36. Silva, N. M. T. N.; Souza Neto, J.; Luiz-Silva, W.; Valença, L. M. M.; *Estudos Geológicos* **2009**, 19, 139.
37. Frazão, E. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2003.
38. Ramos e Silva, C. A.; Silva, A. P.; Oliveira, S. R.; *Marine Chemistry* **2006**, 99, 2.
39. Souza, I. S.; Araújo, G. S.; Cruz, A. C. F.; Fonseca, T. G.; Camargo, J. B. D. A.; Medeiros, G. F.; Abessa, D. M. S.; *Marine Pollution Bulletin* **2016**, 104, 70.
40. Santos, A. R. L.; *Relatório de Graduação*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2002.
41. Martins, J. F. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2018.
42. Seshan B. R. R.; Natesan, U.; Deepthi, K.; *International Journal of Environmental Science and Technology* **2010**, 7, 291.
43. Abraham, G. M. S.; Parker, R. J.; *Environmental Monitoring and Assessment* **2008**, 136, 227.
44. Santos, A. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2018.

45. Boyd, R.; Dalrymple, R.W.; Zaitlin, B.A.; *SEPM Society for Sedimentary Geology* **2006**, 84, 171.
46. Manju. P. N.; Sujatha. C. H.; *Research Journal of Chemical Sciences* **2013**, 3, 65.
47. Anitha, G.; Kumar, S. P.; *International Journal of Research in Chemistry and Environment* **2014**, 4, 12.
48. Fenzl, N. Em *Introdução a Hidrogeoquímica*, eds.; Gráfica e Editora Universitária: Belém, 1988.
49. Sappal, S. M.; Ramanathan, AL.; Ranjan, R. K.; Singh, G.; *Indian Journal of Marine Sciences* **2014**, 43, 1085.
50. Armid, A.; Shinjo, R.; Zaeni, A.; Sani, A.; Ruslan, R.; *Marine Pollution Bulletin* **2014**, 84, 373.
51. Wang, W.; Wang, WX.; *Environmental Pollution* **2017**, 225, 598.
52. Queiroz, H. M.; Nóbrega, G. N.; Ferreira, T. O.; Almeida, L. S.; Romero, T. B.; Santaella, S. T.; Bernardinho, S. F.; Otero, X. L.; *Science of the Total Environment* **2018**, 637, 498.
53. Aquim, P. M.; Gutterres, M.; Tessaro, I.; *II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTERMO*, Curitiba, Brasil, 2004.
54. Economou-Eliopoulos, M.; Megremi, I.; Vasilatos, Ch.; Frei, R.; Mpourodimos, I.; *Applied Geochemistry* **2017**, 84, 13.
55. Santos, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2005.
56. Lacerda, V. C. O.; Nascimento, I. A.; Pereira, S. S.; Leite, M. B. N. L.; Cruz. A. C. S.; Barros, D. A.; Rodrigues, I. L. P.; Matias. G. R. A.; Santos, D. S.; *IX Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia*, São Pedro, Brasil, 2006b.
57. Lopes, D. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2006.
58. Harrison, R. M.; Mora, S. J. Em *Introductory Chemistry for the Environmental Sciences*, eds.; Cambridge University press.: Cambridge, 1996.
59. Alsop, D.; Wood, C. M.; *Aquatic Toxicology* **2011**, 105, 385.
60. Nabinger, D. D.; Altenhofen, S.; Bitencourt, P. E. R.; Nery, L. R.; Leite, C. E.; Vianna, M. R. M R.; Bonan, C. D.; *Science of the Total Environment* **2018**, 624, 1623.
61. Dara, S. S. Em *A Text Book of Environmental Chemistry and Pollution Control*, eds.; Chand, S.: New Delhi, 1993.
62. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono49.pdf>, acessada em julho de 2018.

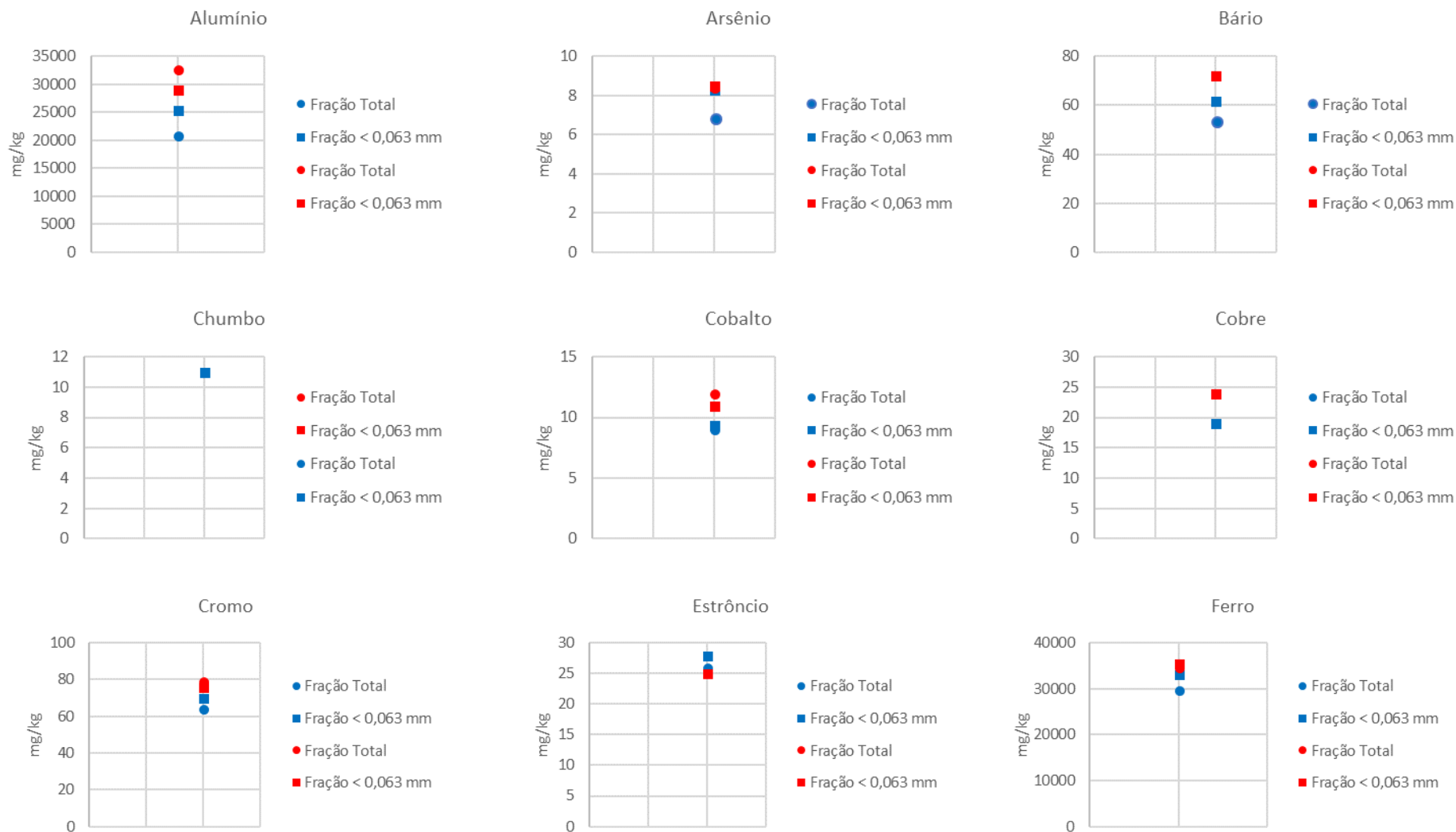
## MATERIAL SUPLEMENTAR



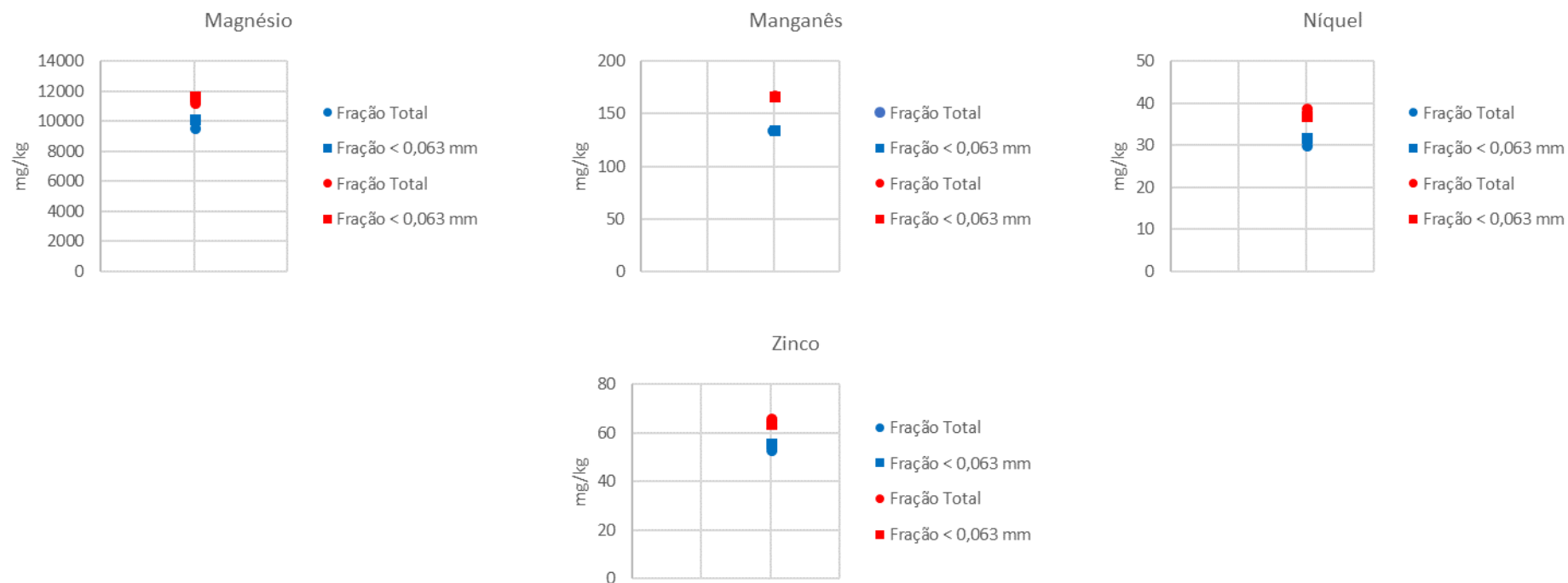
**Figura 1S.** Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT A).



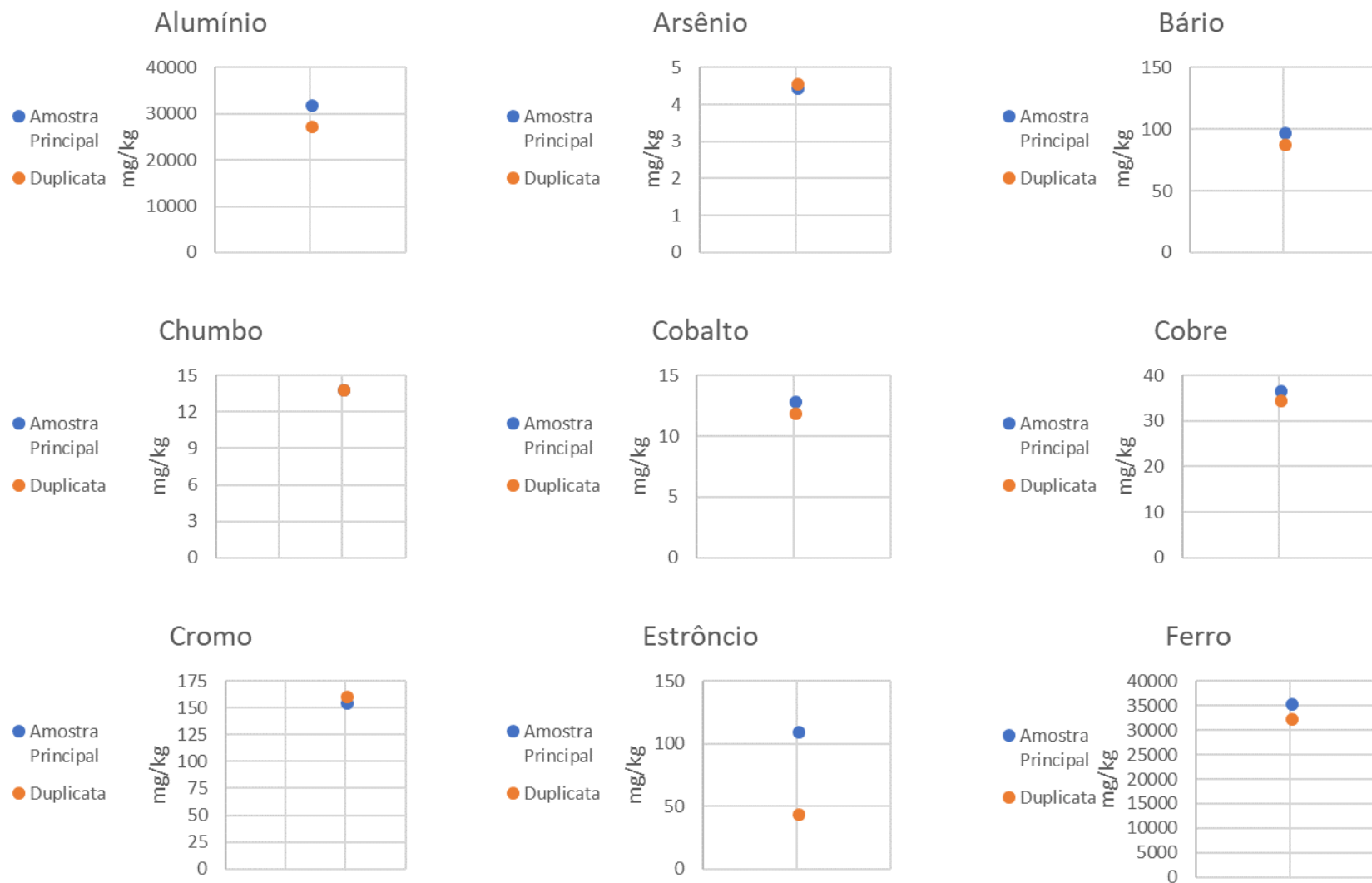
**Figura 1S.** (continuação) Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT A).



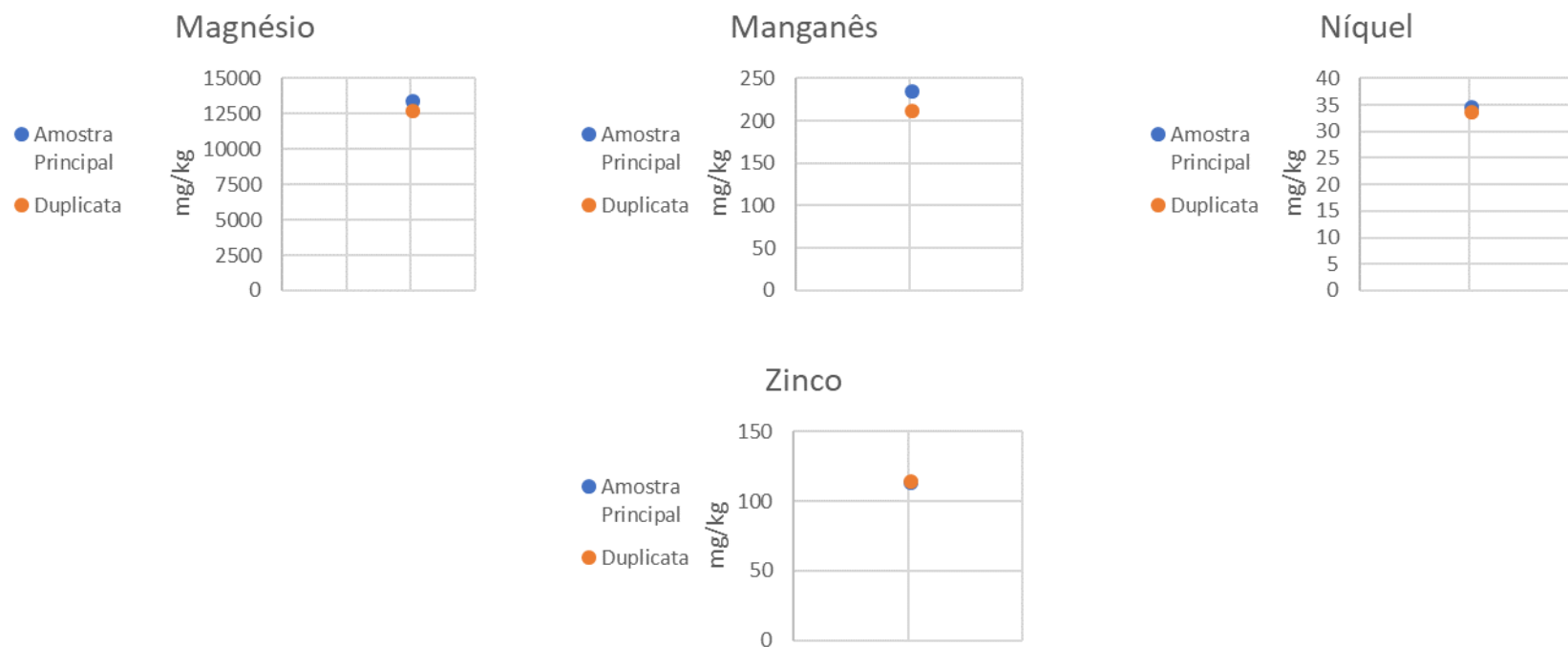
**Figura 2S.** Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT A).



**Figura 2S.** (Continuação) Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT A).

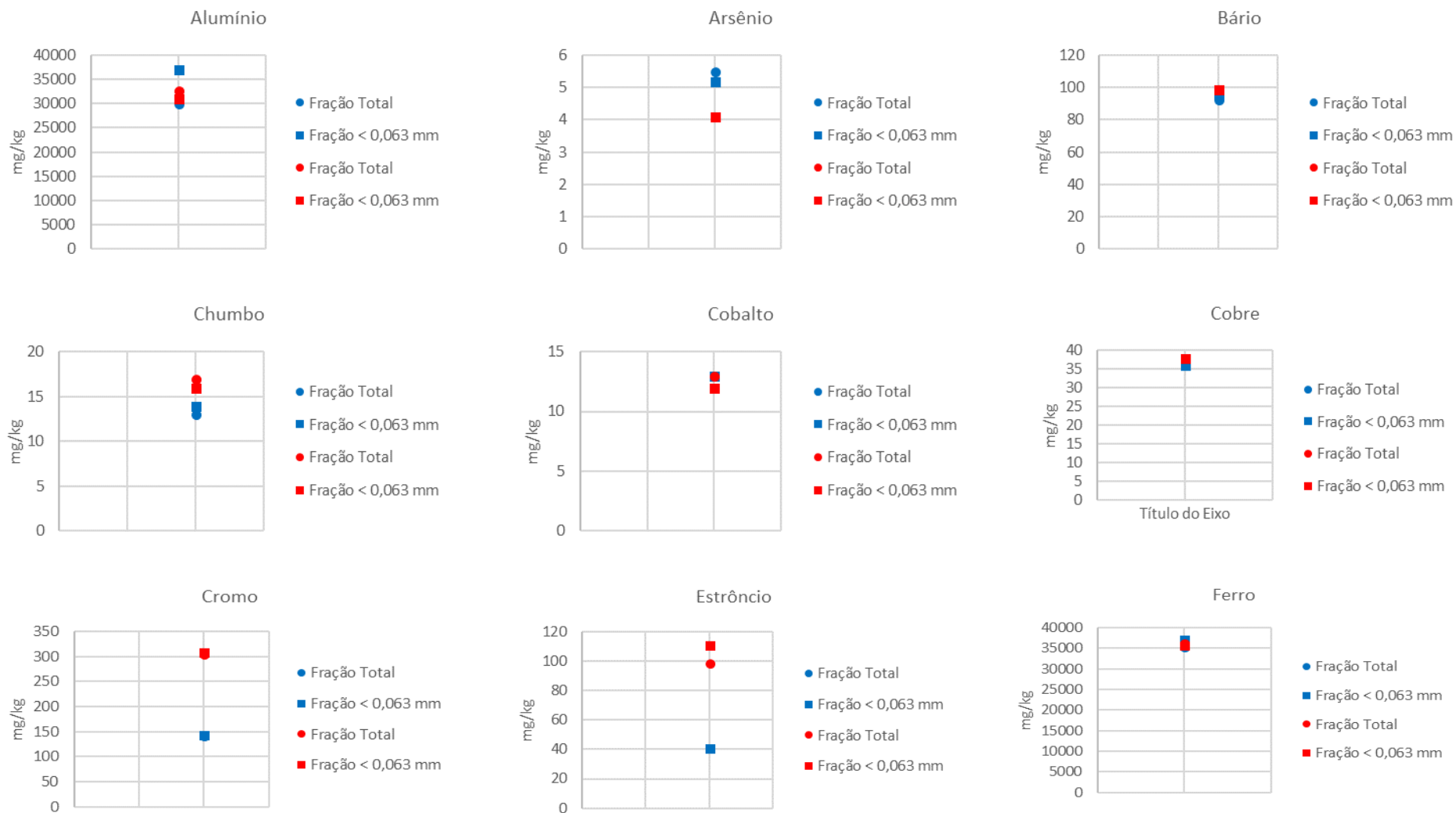


**Figura 3S.** Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT B).

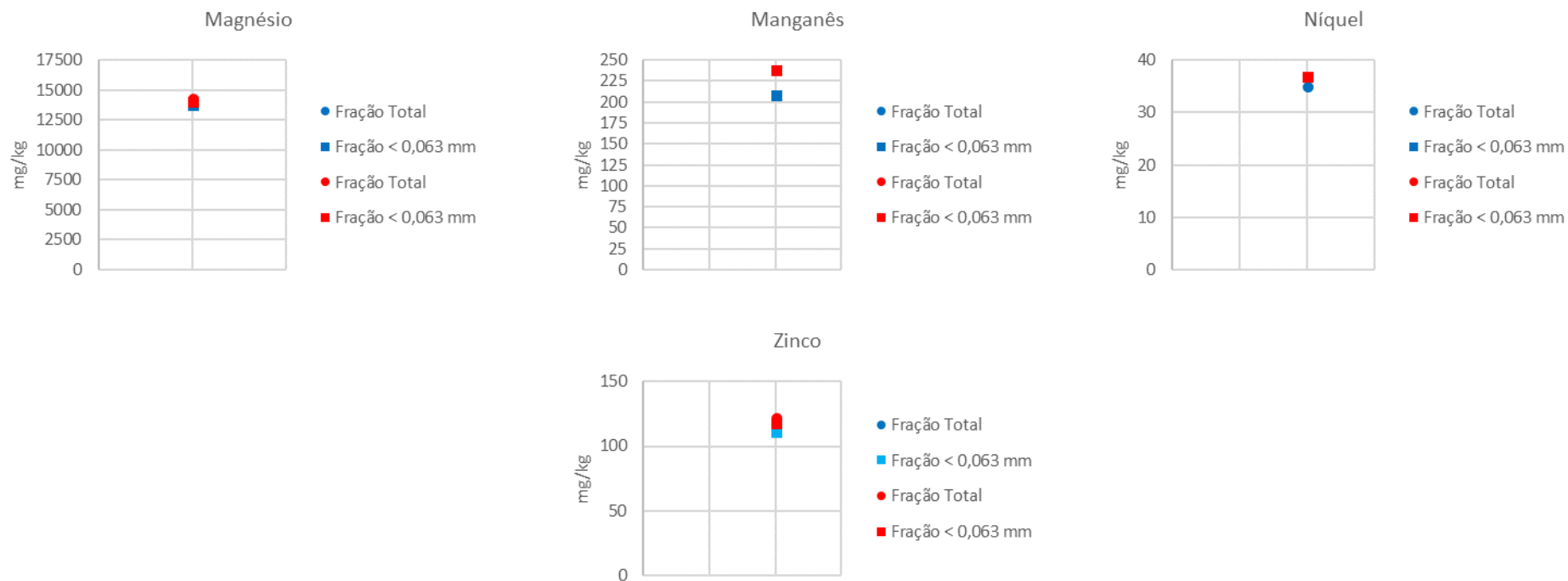


**Figura 3S.** (Continuação) Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT B).

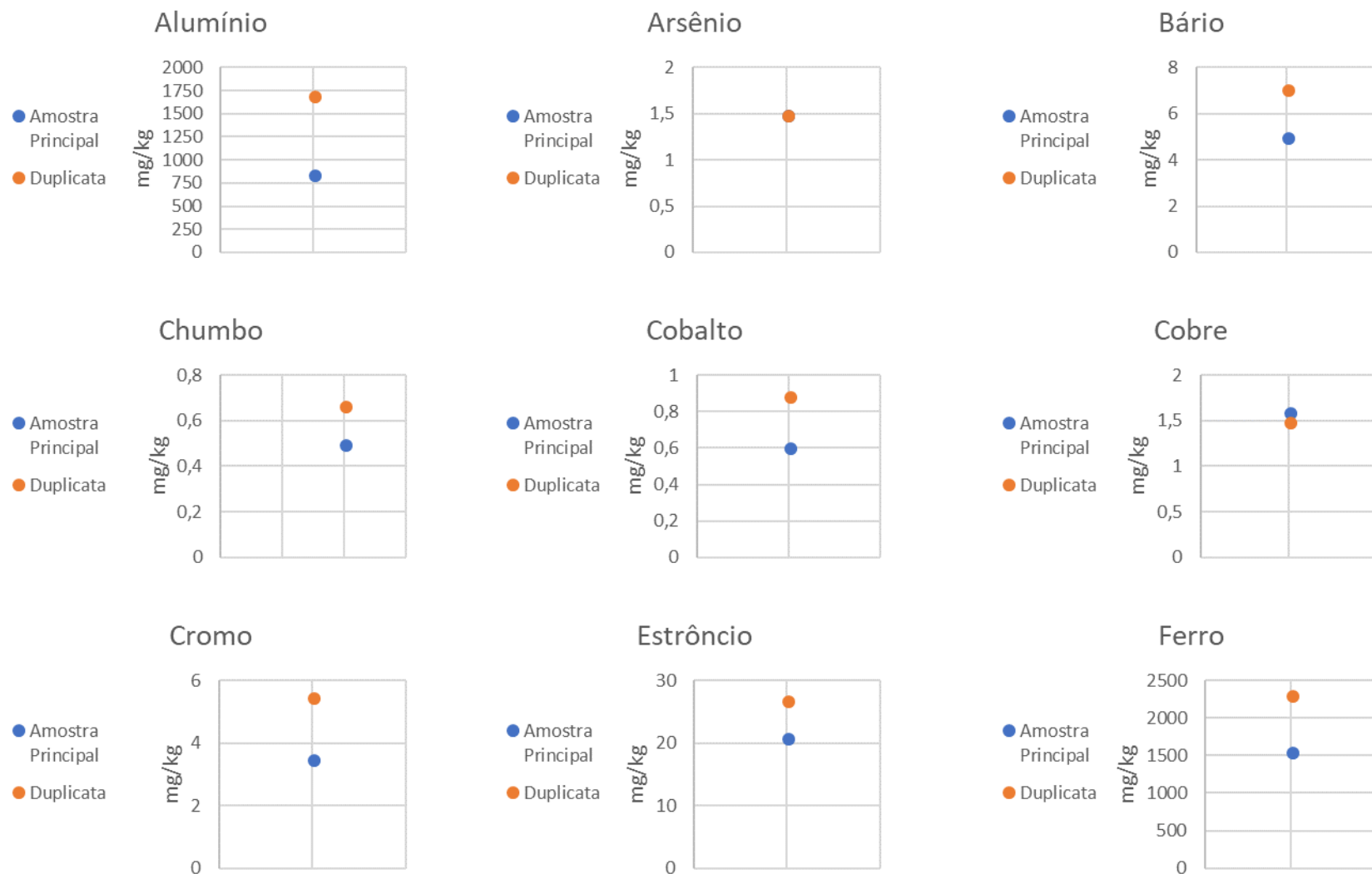




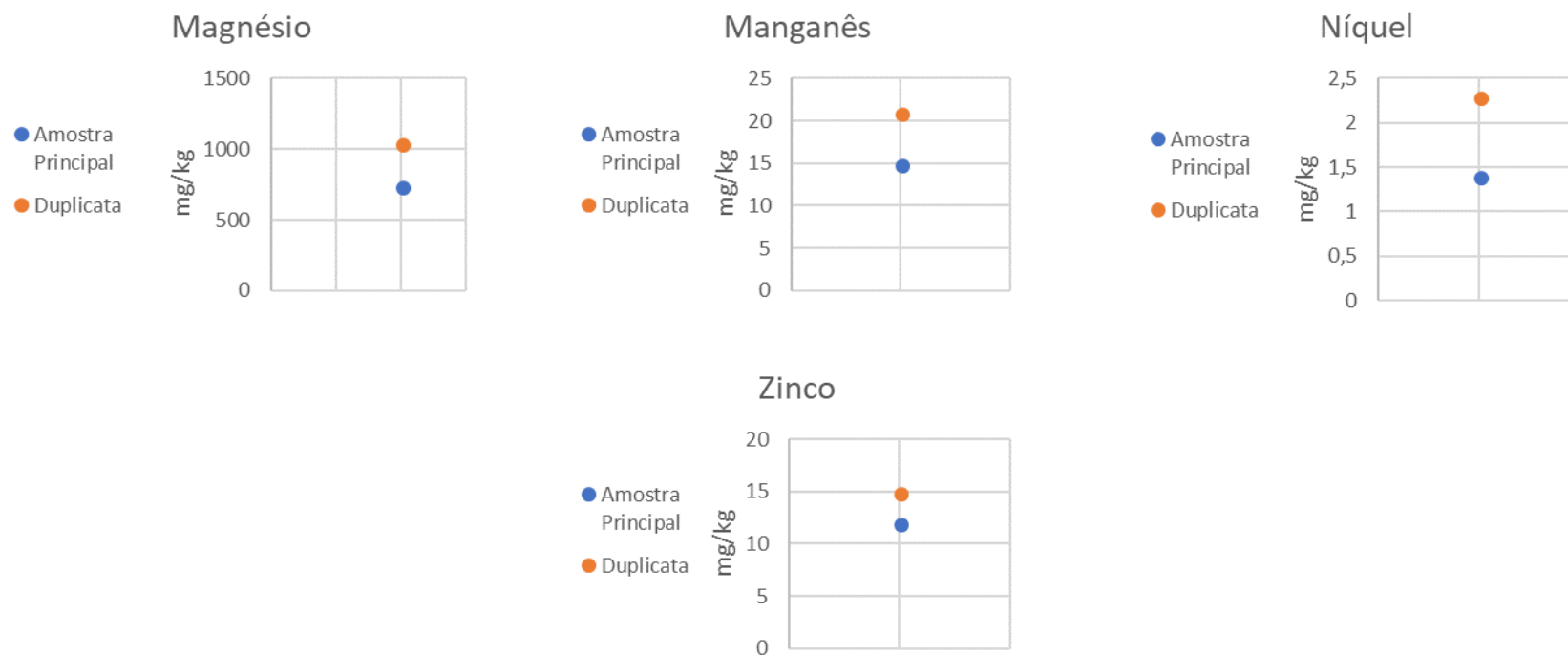
**Figura 4S.** Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT B).



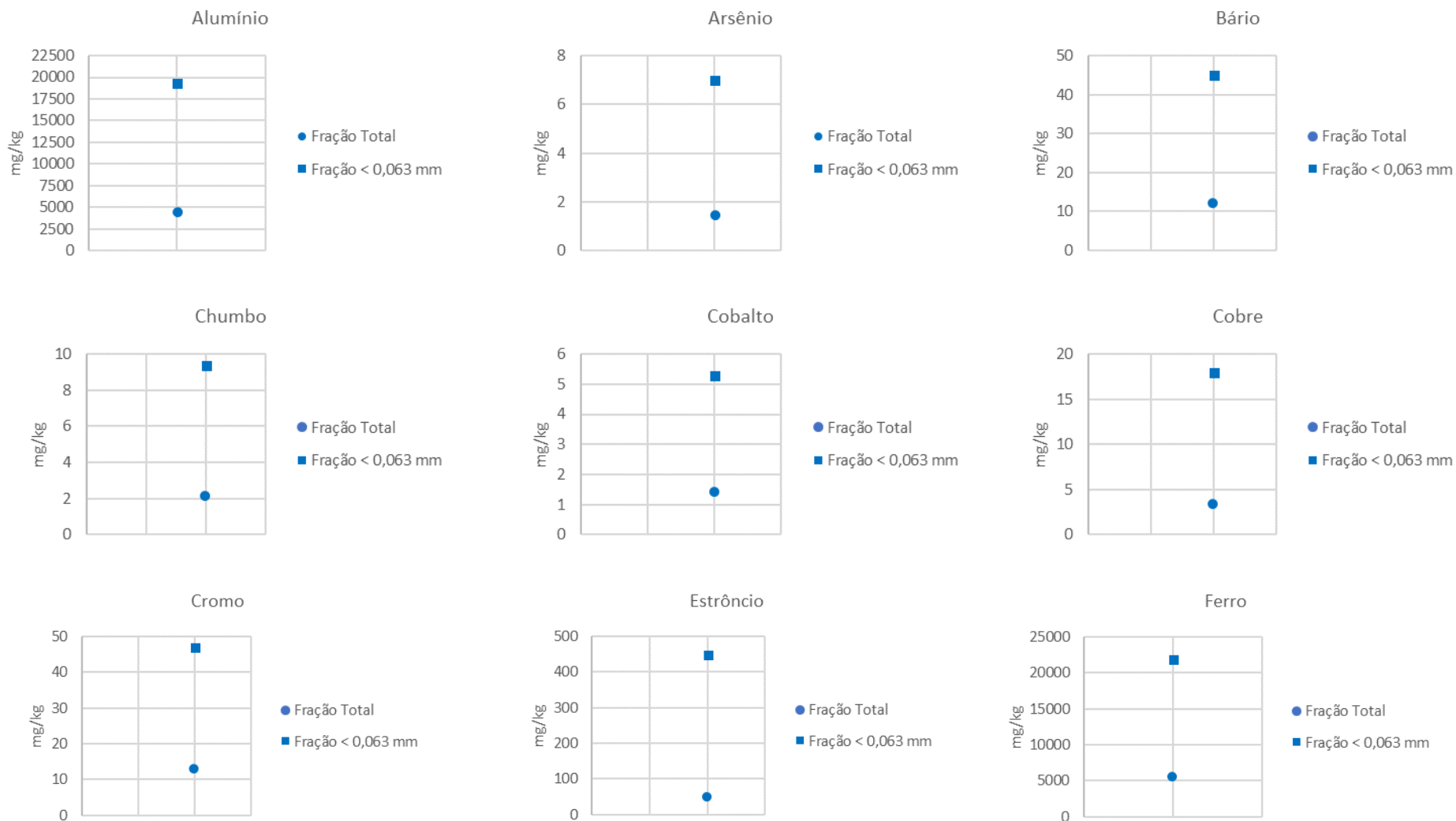
**Figura 4S.** (Continuação) Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT B).



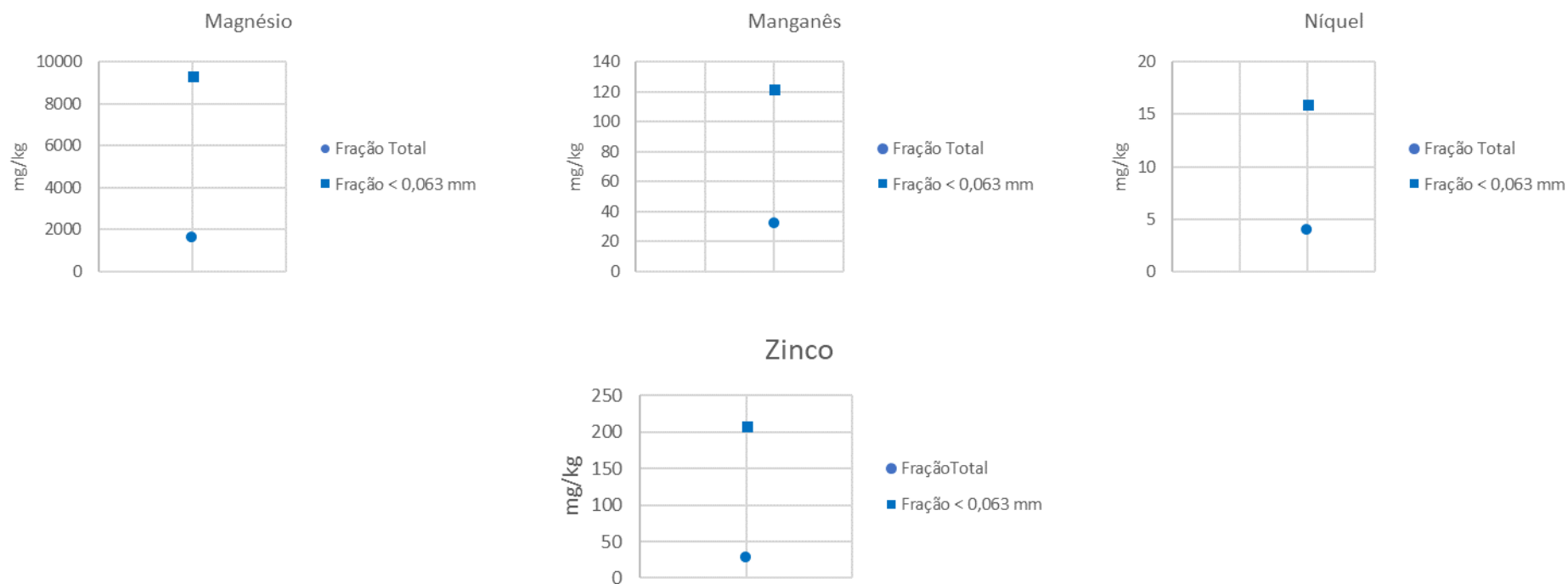
**Figura 5S.** Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT C).



**Figura 5S.** (Continuação) Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nos pontos em duplicata (CPOT C).



**Figura 6S.** Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT C).



**Figura 6S.** (Continuação) Diagrama de dispersão mostrando a distribuição dos teores dos elementos químicos analisados nas frações totais e menor que 0,063 mm (CPOT C).

Tabela 1S – Concentrações dos elementos químicos investigados em sedimentos estuarinos no presente estudo, juntamente com valores de outras pesquisas realizadas no Brasil e no Mundo (valores em mg.kg<sup>-1</sup>)

<i>Elementos Químicos</i>	<i>Estuário do Rio Potengi (RN)<sup>1</sup></i>	<i>Estuário de Port Jackson (Austrália)<sup>2</sup></i>	<i>Estuário Aratuá (RN)<sup>3</sup></i>	<i>Estuário de Tamaki (Nova Zelândia)<sup>4</sup></i>	<i>Estuário do Rio Potengi (RN)<sup>5</sup></i>	<i>Background dos estuários de Pernambuco (Brasil)<sup>7</sup></i>
<b>Al</b>	CPOT A: 20913-37189 CPOT B: 19484-36418 CPOT C: 483-24865	-	28600-70400	-	3600-39500	10000-43000 26000*
<b>As</b>	CPOT A: 3,2-8,4 CPOT B: 3,5-6,2 CPOT C: 1,5-12	-	6-21	-	0,25-10	1,6-28,4 14,25*
<b>Ba</b>	CPOT A: 54-98 CPOT B: 67-105 CPOT C: <5-47	-	410-718	-	23-206	22,4-387,6 107,4*
<b>Co</b>	CPOT A: 9-14 CPOT B: 8,8-14 CPOT C: <0,5-6,1	2,2-54	1,9-6,7	-	1,3-27,9	1,3-15 7,0*
<b>Cr</b>	CPOT A: 64-105 CPOT B: 130-2264 CPOT C: <1,5-52	-	32,3-80,2	-	22-200	15,4-73,2 40,15*
<b>Cu</b>	CPOT A: 21-28 CPOT B: 22-39 CPOT C: 1,6-16	9,3-1053	4,4-13,1	13,2-34,5	2,10-62,3	4,0-34,4 15,72*
<b>Fe</b>	CPOT A: 29649-39196 CPOT B: 23.548-37899 CPOT C: 526-27423	5000-106000	13700-33500	25100-28000	8000-55000	20000-92000 53000*
<b>Mg</b>	CPOT A: 9571-14001 CPOT B: 5966-15247 CPOT C: 233-11753	-	5400-13300	-	-	-
<b>Mn</b>	CPOT A: 133-227 CPOT B: 155-255 CPOT C: 4,8-144	26,6-578	199-490	-	-	30,4-1551,1 292,85*
<b>Ni</b>	CPOT A: 30-40 CPOT B: 22-39 CPOT C: <0,5-17	5,0-245	6,4-23,4	-	3,5-78,8	2,4-25,9 11,85*

<sup>1</sup> Este trabalho: fração granulométrica < 2mm e método de digestão parcial (3050b – HNO<sub>3</sub>+HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

<sup>2</sup> Birth & Taylor (1999): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (água régia – HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>).

<sup>3</sup> Santos Costa (2006): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (água régia – HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>).

<sup>4</sup> Abraham & Parker (2007): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (ácido nítrico – HNO<sub>3</sub>).

<sup>5</sup> Correa (2008): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (água régia – HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>).

<sup>6</sup> Mendes (2015): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (3051a – ácido nítrico – HNO<sub>3</sub>).

\*Background

Tabela 1S (continuação) – Concentrações dos elementos químicos investigados em sedimentos estuarinos no presente estudo, juntamente com valores de outras pesquisas realizadas no Brasil e no Mundo (valores em mg.kg<sup>-1</sup>)

<i>Elementos Químicos</i>	<i>Estuário do Rio Potengi (RN)<sup>1</sup></i>	<i>Estuário de Port Jackson (Austrália)<sup>2</sup></i>	<i>Estuário Aratuá (RN)<sup>3</sup></i>	<i>Estuário de Tamaki (Nova Zelândia)<sup>4</sup></i>	<i>Estuário do Rio Potengi (RN)<sup>5</sup></i>	<i>Background dos estuários de Pernambuco (Brasil)<sup>7</sup></i>
<b>Pb</b>	CPOT A: <b>10-12</b>					<b>8,4-26,3</b>
	CPOT B: <b>12-19</b>	<b>37,9-3604</b>	<b>18,8-26,8</b>	<b>22,4-73,3</b>	<b>5,9-32,21</b>	<b>18,05*</b>
	CPOT C: <b>&lt;0,5-11</b>					
<b>Sr</b>	CPOT A: <b>24-38</b>					<b>25,4-455,0</b>
	CPOT B: <b>41-111</b>	-	-	-	-	<b>70,55*</b>
	CPOT C: <b>4,4-617</b>					
<b>Zn</b>	CPOT A: <b>53-79</b>					<b>9,0-73,8</b>
	CPOT B: <b>97-131</b>	<b>108-7622</b>	<b>21-59</b>	<b>72,5-207,2</b>	<b>9,0-147,1</b>	<b>40,0*</b>
	CPOT C: <b>12-311</b>					

<sup>1</sup> Este trabalho: fração granulométrica < 2mm e método de digestão parcial (3050b – HNO<sub>3</sub>+HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

<sup>2</sup> Birth & Taylor (1999): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (água régia – HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>).

<sup>3</sup> Santos Costa (2006): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (água régia – HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>).

<sup>4</sup> Abraham & Parker (2007): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (ácido nítrico – HNO<sub>3</sub>).

<sup>5</sup> Correa (2008): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (água régia – HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>).

<sup>6</sup> Mendes (2015): fração granulométrica < 63µm e método de digestão parcial (3051a – ácido nítrico – HNO<sub>3</sub>).

\*Background



# Considerações Finais

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 Sumário das conclusões

O principal fator que controlou a distribuição das concentrações geoquímicas do conjunto de 13 elementos-traços nos testemunhos analisados foi a granulometria. Amostras mais argilosas tenderam a aumentar a concentração destes elementos, enquanto as mais arenosas obtiveram menores valores.

Análises estatísticas ajudaram a entender o comportamento dos elementos químicos e suas variáveis ao longo dos depósitos estuarinos recentes, diagnosticando sua heterogeneidade composicional e dando subsídios as interpretações geoquímicas. Essas ferramentas revelaram que os gradientes geoquímicos entre os pontos amostrados não refletem variações significativas ao longo do testemunho, tanto nas amostras na fração total, quanto na fração menor que 0,063 mm, e também assegurou confiabilidade laboratorial nas amostras em duplicata.

Através de metodologias específicas para análises em testemunhos, foi proposto valores de background para o estuário do Rio Potengi, respeitando as limitações do método aplicado.

Os resultados das análises também foram comparados com os limites de TEL (Threshold Effects Level) e PEL (Probable Effects Level) para os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, que possuem valores de referência definidos pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Três elementos-traços estudados (Cr, Zn e Ni) obtiveram valores acima do PEL em testemunhos específicos apresentando níveis toxicológicos acima do recomendado pela NOAA representando riscos ao ecossistema estuarino, pois teores acima destes limites são geralmente ou sempre são observados efeitos adversos nos organismos aquáticos.

Os teores dos elementos traço no estuário do Rio Potengi foram comparados com estudos realizados utilizando metodologia laboratorial comparável em outros estuários. Embora os resultados encontrados para os teores de alguns elementos-traços tenham ultrapassado os valores encontrados para determinados estuários, no geral, para a maioria dos 13 elementos analisados, as concentrações encontradas refletem causas geogênicas na região estuarina do Rio Potengi, com exceção de Ni e Zn que apresentaram amostras pontuais ultrapassando o valor de PEL. A fixação destes metais nos sedimentos do estuário do Rio Potengi, próximos dos efluentes da carcinicultura e de processos industriais diversos (baterias, agropecuárias, etc), evidenciam níveis elevados de contaminação por poluentes químicos superiores aos outros estuários do nordeste do Brasil. O elemento mais preocupante é o cromo na região intermediária

do estuário (CPOT B) devido as altas concentrações encontradas. Os resultados mostraram valores mínimos de 130 mg.kg-1 e máximos de 2264 mg.kg-1, todos acima do PEL e muito acima dos valores encontrados em outros estuários no Brasil e no mundo e acima de PEL. Sugere-se que os altos teores deste elemento tenham origem antrópica associada a contaminação causada pela presença de indústrias inativas de beneficiamento de couro nas proximidades que utilizaram cromo em altas concentrações e ainda os constituintes mineralógicos das rochas no curso a montante do Rio Potengi e dos depósitos estuarinos não representarem fontes naturais de Cr, geralmente ocorrendo em rochas ultramáficas.

O conhecimento desses valores, serve como subsídio para um planejamento de ações corretivas e/ou mitigadoras, e o monitoramento futuro desses ambientes tão sensíveis à ação humana.

## 5.2 Recomendações

No Brasil e no mundo, a aquisição de testemunhos em estuários para analisar o comportamento geoquímico ao longo da coluna sedimentar tem sido aplicada de maneira mais contida, tendo em vista as dificuldades de acesso aos locais de coleta, os custos mais elevados para as análises laboratoriais devido a um número maior de amostras, dificuldades de interpretação, etc.

Neste trabalho, os resultados e conclusões das análises em testemunhos no estuário do Rio Potengi contribuirão para suprir a ausência de tais informações para este sistema deposicional. A integração de dados existentes com novas aquisições de testemunhos contribuirá para um resultado mais preciso. Recomenda-se um adensamento de outros testemunhos na área de estudo, utilizando-se apenas a fração menor que 0,063 mm visando uma equalização nas concentrações encontradas e o monitoramento constante dos teores encontrados em novas análises, sejam em testemunhos ou em sedimentos de fundo superficiais, utilizando-se como critério os valores de background definidos no presente estudo.

# Referências Bibliográficas

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abraham, G. M. S.; Parker, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*. 136, 227-238, 2008.
- Amanambu, A. C. Geogenic Contamination: Hydrogeochemical processes and relationships in Shallow Aquifers of Ibadan, South-West Nigeria. *Bulletin of Geography*. 9, 5-20, 2015.
- Amorim, E. P. Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos os estuários de Santos/São Vicente e Cananéia, estados de São Paulo, Brasil. *Tese de Doutorado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2012.
- Anitha, G.; Kumar, S. P. Environmental Geochemistry of Elements in a Sediment Core off Thengapattanam estuary, South West Coastal Zone, Tamilnadu, India. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*. 4, 12-24. 2014.
- ATSRD, 2000. <https://www.atsdr.cdc.gov>, acessada em Abril 2018.
- Aualitia, T. U; Pickering W. F. Sediments analysis: liability of selectively extracted fractions, Talanta. *The International Journal of Pure and applied Analytical Chemistry*. 35, 559-566, 1988.
- Basset, A.; Barbone, E.; Elliott, M.; Li, B-L; Jorgensen, S.E.; Lucena-Moya, P.; Pardo, I.; Mouillot, D. A unifying approach to understanding transitional Waters: fundamental properties emerging from ecotone ecosystems. *Estuary Coast Shelf Sci*. 132, 5-16, 2013.
- Birch, G.; Taylor, S. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia *The Science of the Total Environment*. 227, 123-138, 1999.
- Boski, T.; Bezerra, F. H. R.; Pereira, L. F.; Souza, A. M.; Maia, R. P.; Lima-Filho, F. P. Sea-level rise since 8.2 ka recorded in the sediments of the Potengi–Jundiaí Estuary, NE Brasil. *Marine Geology*. 365, 1-13, 2015.
- Boyd, R.; Dalrymple, R.W.; Zaitlin, B.A. Estuarine and incised-valley facies models. Facies Models Revisited. *SEPM Society for Sedimentary Geology*. 84, 171-235, 2006.
- Brady, N. C. *Natureza e propriedades do Solo*, eds.; Freitas Bastos: Rio de Janeiro, 1989, 716 p.
- Bullen, T.; Chadwick, O. Evidence for nutrient biolifting in Hawaiian climosequence soils as revealed by alkaline earth metal stable isotope systematics. *Procedia Earth and Planetary Science*. 13, 312-315, 2015.
- Castellani, R.; Petta, R. A.; Fernandes, R. C.; Duarte, C. R.; Araújo, L. P. Mapeamento geoambiental do estuário do rio Ceará-Mirim, com base em imagens de alta resolução do satélite IKONOS II. *Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Florianópolis, Brasil, 2007.
- Clark, J. E.; Reinson, G. E. Continuity and performance of an estuarine reservoir, Crystal Field, Alberta, Canada: in *Sandstone Petroleum Reservoirs*; Barwis, J. K.; McPherson, J. G.; Studlick, J. R. J., eds.; Springer-Verlag: New York, 1990, 343-361 p.

- Correa, T. L. Impactos Geoquímicos e Sócio-Ambientais no Estuário do Rio Potengi – Região Metropolitana da Grande Natal / RN. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2008.
- CPRM, 2006 - [http://www.cprm.gov.br/media/mapa\\_rio\\_grande\\_norte.pdf](http://www.cprm.gov.br/media/mapa_rio_grande_norte.pdf), acessada em julho de 2018.
- Cunha, E. M. S. Caracterização e Planejamento Ambiental do Estuário Potengi. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 1982.
- Dalrymple, R. W.; Zaitlin, B. A.; Boyd, R. Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphic implications. *Journal of Sedimentary Petrology*. 62, 1130-1146, 1992.
- Dehairs, F. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Doctoral Thesis*, Vrije Universiteit Brussel, Belgium, 1979.
- Díaz-Asencio, M.; Corcho-Alvarado, J. A.; Cartas-Aguila, H.; Pulido-Caraballé, A.; Betancourt, C.; Smoak, J. M.; Alvarez-Padilla, E.; Labaut-Betancourt, Y.; Alonso-Hernández, C.; Seisdedo-Losa, M. 210Pb and 137Cs as tracers of recent sedimentary processes in two water reservoirs in Cuba. *Journal of Environmental Radioactivity*. 177, 290-304, 2017.
- Esteves, F. A. *Fundamento de limnologia*, 5<sup>th</sup> ed., Rio de Janeiro: Brasil, 1998, 826 p.
- Farias, C. L. C. Foraminífero como ferramenta de estudo na geologia ambiental do estuário do rio Potengi e da Plataforma interna, RN, Brasil. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2015.
- Fellenberg, G.; *Introdução aos problemas da poluição ambiental*, eds.; EPU; Springer: São Paulo, 1980, 196 p.
- Fenzl, N. *Introdução a Hidrogeoquímica*; Ramos, J. F., eds.; Gráfica e Editora Universitária: Belém, 1986, 189p.
- Fernandes, R. C.; Petta, R. A. Mapeamento geoambiental com imagens de alta resolução do estuário do rio Potengi-RN. *II Simpósio Brasileiro de Ciências Geodésicas e Tecnologias da Geoinformação*, Recife, Brasil, 2008.
- Forstner, U. Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles, eds.; Patterson, J.W; Passino, R.: Michigan, 1987, 3-26 p.
- Förstner, U. Em *Metal Pollution in the Aquatic Environment*; Wittman, G. T. W., eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1981, 486 p.
- Fukue, M.; Yanai, M.; Sato, Y.; Fujikawa, T.; Furukawa, Y.; Tani, S. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments *Journal of Hazardous Materials*. 136, 111-119, 2006.
- Galuska, A. Methods of determining geochemical background in environmental studies. *Problems of Landscape Ecology*. 16, 507-519, 2006.
- Gonçalves, W. F. O.; Luiz-Silva, W.; Machado, W.; Nizoli, E. C.; Santelli, R. E. Geochemistry of intertidal sediment pore waters from the industrialized Santos-Cubatão Estuarine System, SE Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 84, 427-441, 2012.
- Harrison R. M. Em *Introductory Chemistry for the Environmental Sciences*; Mora S. J., eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 1996, 373 p.

- Hill M. K. Em *Understanding Environmental Pollution*, eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 1997, 468 p.
- Karbassi, A. R.; Amirnezhad, R. Geochemistry of heavy metals and sedimentation rate in a bay adjacent to the Caspian Sea. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 1, 191-198, 2004.
- Kebbekus, B. B. Em *Preparation of samples for metals analysis*, eds.; Mitra, S.; Winefordner, J. D.: New Jersey, 2003, 464 p.
- Khatrri, N.; Tyagi, S. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban áreas. *Frontiers in Life Science*. 8, 23-39, 2015.
- Kjerfve, B. in *Estuarine Geomorphology and Physical Oceanography*. Eds.; Day, J. W.; Hall, C. H. A. S.; Kemp, W. M.; Yáñez-Aranciba: New York, 1987, 47-78 p.
- Lester, J. N. in *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*, Eds. CRC Press: Flórida, 1987, 32 p.
- Licht, O. A. B.; *Prospecção Geoquímica – Princípios, Técnicas e Métodos*, 2<sup>th</sup> ed., CPRM: Rio de Janeiro, 1998, 788 p.
- Lopes, R. B. Metais pesados no caranguejo *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) e ecotoxicologia de sedimentos do estuário dos Rios Jundiá e Potengi – RN. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2012.
- Luiz-Silva, W.; Machado, W.; Matos, R. H. R. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão estuarine system, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 19, 1490-1500, 2008.
- Mahiques, M. M.; Tolentino, C. V.; Vilalta, L. E. Desenvolvimento do testemunhador a vibração portátil. *Boletim do Instituto Oceanográfico*. 37, 75-79, 1989.
- Manaham, S. E. in *Environmental Chemistry*, Eds.; CRC Press: Boston, 1994, 811 p.
- Manju. P. N.; Sujatha. C. H. Environmental Geochemistry of Core Sediment in the Cochin Estuary (CE), India *Research Journal of Chemical Sciences*. 3, 65-69, 2013.
- Martin, L.; Flexor, J.; Suguio, K. Vibro testemunhador leve: construção, utilização e possibilidades. *Revista do Instituto Geológico*. 16, 59-66, 1995.
- Matschullat, J., Ottenstein, R.; Reimann, C. Geochemical background–can we calculate it? *Environmental Geology*. 39, 990-1000, 2000.
- Mendes, N. M. T. N. S. Background geoquímico para sedimentos de regiões estuarinas de Pernambuco. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2015.
- Mestrinho, S. S. P. Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do rio Paraguaçu – Bahia. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.
- Meza-Figueroa, D.; González-Grijalva, B.; Romero, F.; Ruiz, J.; Pedroza-Montero, M.; Rivero, C. I.; Acosta-Elías, M.; Ochoa-Landin, L.; Navarro-Espinoza, S. Source apportionment and environmental fate of lead chromates in atmospheric dust in arid environments. *Science of The Total Environment*. 630, 1596-1607, 2018.
- Mirza, A.; King, A.; Troakes, C.; Exley, C. Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 40, 30-36, 2016.
- Moore, J. W. in *Heavy metals in natural waters*; Ballantyne, R. E. E., eds.; Springer-Verlag: New York, 1984, 268 p.



- Moreira, S. C. C. Contributo da geoquímica e sedimentologia na caracterização de influências antropogênicas em ambientes estuarinos. Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, Portugal, 2015.
- Muralidharan, S.; Ramasamy, S. Down Core Variation and Trace Element Geochemistry of Punnakkayal Estuary, Tuticorin District, Tamil Nadu, India. *EnviroGeoChimica Acta*. 1, 285-291, 2014.
- Murray, K. S. Statistical comparisons of heavy-metal concentrations in river sediments *Environmental Geology*. 27, 54-58, 1996.
- Nakić, Z.; Posavec, K.; Bačani, A. A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground Water*, 45, 642-7, 2007.
- Nanni, H. C.; Nanni, S. M.; Segnini, R. C. A importância dos manguezais para o equilíbrio ambiental. II Simpósio Internacional de Ciencias Integradas da UNAERP – Guarujá, Brasil, 2005.
- Nobre, L. F. Mídia Impressa e meio ambiente: um estudo da cobertura da mortandade de peixes no estuário do rio Potengi, Natal-RN. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011.
- Olmos, F. Em *Guará: ambiente flora e fauna dos manguezais de Santos-Cubatão*; Silva e Silva, R., eds.; Empresa das artes: São Paulo, 2003, 216 p.
- Peirce, J. J.; Vesilind, P. A.; Weiner, R.; *Environmental Pollution*, 4<sup>th</sup> ed., Boston: Butterworth Heinemann, 1998, 392 p.
- Pritchard, D. W. in *What is as estuary? Physical viewpoint*, eds.; Estuaries: Washington, 1967, 149-176 p.
- Queiroz, H. M.; Nóbrega, G. N.; Ferreira, T. O.; Almeida, L. S.; Romero, T. B.; Santaella, S. T.; Bernardinho, S. F.; Otero, X. L. The Samarco mine tailing disaster: a possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of the Total Environment*. 637, 498-506, 2018.
- Queiroz, M. S. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo do estuário do rio Potengi, região da grande Natal (RN): implicações ambientais. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011.
- Renchen, X., Hao, L., Guifan, L. Incised valley filling deposits: An important pathway system for long-distance hydrocarbon migration-a case study of the Fulaerji Oilfield in the Songliao Basin. *Petroleum Science*. 6, 230-238, 2009.
- Rocha, G. R.; Vital, H. Morphological characterization of the Potengi river estuarine system, Natal (Brazil). *Revista Brasileira de Geofísica*. 33, 141-158, 2015.
- Rodrigues, M. L. K. Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da bacia hidrográfica o rio Caí. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1997.
- Rule J. Assesment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harborand Lower Chesapeake Bay area sediments. *Environmental Geology*. 8, 209-219, 1986.
- Santos Costa, S. Caracterização granulométrica e diagnóstico geoquímico dos sedimentos de fundo de parte do complexo estuarino Guamaré – RN. *Relatório de Graduação*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2006.



- Santos, A. R. L. Diagnóstico Geoquímico Ambiental de Água e Sedimento de Fundo dos Açudes Dourado e Currais Novos, Município de Currais Novos/RN. *Relatório de Graduação*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2002.
- Sawyer, C. N. in *Chemistry for Environmental Engineering*; Mccarty, P. L.; Parkin, G. F., eds.; McGraw-Hill: New York, 1994, 658 p.
- Silva, A. F. Diagnóstico Geoquímico Ambiental em Sedimento de Fundo e Solos na Área de Influência da Termelétrica Termoaçu/Alto do Rodrigues – RN. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2003.
- Souza, F. E. S.; Ramos e Silva, C. A. Ecological and economic valuation of the Potengi estuary mangrove wetlands (NE, Brazil) using ancillary spatial data. *Journal of Coastal Conservation*. 1, 195-206, 2011.
- Tong, S.; Schimding, Y.; Prapamontol T. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bulletin of World Health Organization*. 78, 1068-1077, 2000.
- Waggoner, D. J.; Bartnikas, T. B.; Gittin, J. D. The role of copper in neurodegenerative disease. *Neurobiology of Disease*. 6, 221-230, 1999.
- WHO, 1993. <http://www.who.int>, acessada em Janeiro 2018.
- WHO, 1996. <http://www.who.int>, acessada em Abril 2018.
- WHO, 1997. <http://www.who.int>, acessada em Fevereiro 2018.
- WHO, 1998. <http://www.who.int>, acessada em Abril 2018.
- Wood, J. M.; Hopkins, J. C. Traps associated with paleovalleys and interfluvies in an unconformity bounded sequence: Lower Cretaceous Glauconite Member, southern Alberta, Canada. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 76, 904-926, 1992.
- Zaitlin, B. A. in *Incised-Valley Systems: Origin and Sedimentary Sequences*; Dalrymple, R.W.; Boyd, R., eds.; SEPM, Special Publication, Tulsa, 1994, 395 p.